examenbundel.nl

examen bundel

Meer dan alleen oefenexamens

Nu bij je boek
mijn.examenbundel.nl
Online oefenen, video's en meer

2021|2022

vwo

Scheikunde

ThiemeMeulenhoff

examenbundel.nl

examen bundel

Meer dan alleen oefenexamens

2021 | 2022

J.R. van der Vecht
T.H.J. Heutmekers

vwo

Scheikunde

ThiemeMeulenhoff

mijn.examenbundel.nl ›

Slagen zonder examenstress doe je met Examenbundel, Samengevat, Examenidioom en Zeker Slagen! Alles voor je schoolexamens en je centrale examens in je boeken, maar ook online.

- Quickscan
- Antwoorden bij de oriëntatietoets
- Video's en andere leerbronnen
- Oefenexamens
- Overzicht van al je examenvakken
- En nog veel meer op Mijn Examenbundel!

Ga naar mijn.examenbundel.nl en log in op Mijn Examenbundel. Met deze code krijg je toegang tot heel veel (digitale) extra's die bij je bundel horen:

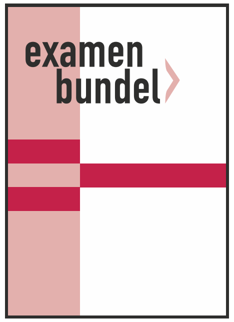
Deze code is uniek en door één persoon te gebruiken. Geldig tot 15 juli 2022.

#ikgazekerslagen

Voorwoord

Met deze **Examenbundel** bereid je je goed voor op het eindexamen en op de schoolexamens. Je oefent met echte examenopgaven. Als je niet weet hoe je een vraag aan moet pakken, raadpleeg dan de bijbehorende hint. In de uitwerkingen staan de antwoorden met een duidelijke uitleg. Zo weet je precies wat je goed en fout hebt gedaan.

Gebruik naast deze **Examenbundel** ook het boek **Samengevat** om te leren voor je examen. Hierin vind je een handige samenvatting van alle examenstof.



Oefenen met echte examens en duidelijke uitwerkingen

\+

Overzichtelijke samenvatting van de examenstof

Wil je weten op welke datum het centraal examen is?
Ga naar examenbundel.nl/examenrooster voor het actuele examenrooster.
Of scan de QR-code:

Namens team **Examenbundel** heel veel succes!

Heb je een vraag of opmerking over deze **Examenbundel**?
Ga dan naar examenbundel.nl/contact.

Opmerking
De overheid stelt de regels op voor het examen. Bijvoorbeeld wat de examenonderwerpen zijn, welke hulpmiddelen je mag gebruiken en wanneer het examen is. De auteurs en uitgever hebben deze **Examenbundel** met grote zorg samengesteld. Soms veranderen de regels van de overheid echter of worden er nieuwe afspraken gemaakt over wat die regels betekenen. Raadpleeg daarom altijd je docent of onze website www.examenbundel.nl voor actuele informatie die voor jouw examen van belang is.

Inhoud

3 **Voorwoord**
7 **Stappenplan: hoe leer je met de Examenbundel?**
13 **Tips: hoe maak je examenopgaven bij scheikunde?**

Oriëntatietoets

17 Opgaven

Deel 1
Oefenen op onderwerp

1 Van atomen naar stoffen
27 Opgaven
36 Hints – uitwerkingen

2 Reacties en reactieomstandigheden
42 Opgaven
52 Hints – uitwerkingen

3 Zuur-basereacties
60 Opgaven
68 Hints – uitwerkingen

4 Redoxreacties
74 Opgaven
84 Hints – uitwerkingen

5 Koolstofchemie
90 Opgaven
104 Hints – uitwerkingen

6 Chemie van het leven (biochemie)
112 Opgaven
122 Hints – uitwerkingen

7 Chemische industrie en milieu
128 Opgaven
137 Hints – uitwerkingen

8 Analysemethoden en vaardigheden
144 Opgaven
156 Hints – uitwerkingen

Deel 2a
Examens met uitwerkingen

Examen 2017-I
165 Opgaven
175 Hints – uitwerkingen

Examen 2017-II
181 Opgaven
190 Hints – uitwerkingen

Examen 2018-I
197 Opgaven
207 Hints – uitwerkingen

Examen 2018-II
213 Opgaven
223 Hints – uitwerkingen

Examen 2019-I
230 Opgaven
240 Hints – uitwerkingen

Examen 2019-II
246 Opgaven
256 Hints – uitwerkingen

Deel 2b
Examen zonder uitwerkingen

Examen 2021-I
265 Opgaven

Bijlagen

Cijferbepaling
Onderwerpregister

Stappenplan: hoe leer je met de Examenbundel?

Natuurlijk kun je de **Examenbundel** van voor naar achter doorwerken of er kriskras wat onderdelen uithalen om mee te oefenen, maar je kunt het ook systematischer aanpakken. Als je oefenen met de **Examenbundel** combineert met leren uit **Samengevat**, bereid je je optimaal voor op je examen.

Op de volgende pagina's vind je drie routes die laten zien hoe je kunt leren met de **Examenbundel**. Kies de route die past bij jouw manier van leren:

- Route 1: Ga je graag meteen aan de slag? Start met **oefenen per onderwerp**.
- Route 2: Wil je eerst weten waar je staat? Start met **de oriëntatietoets**.
- Route 3: Leer je liever eerst de theorie? Start met **leren per onderwerp**.

Wil je weten wat je leerstijl is?

Kies de route die bij jouw manier van leren past!

Lees ook de tips! Voorkom verrassingen tijdens je examen.

#ikgazekerslagen

Route 1

Ga je graag meteen aan de slag? Start met oefenen per onderwerp.

januari & februari

- Maak per week opgaven van een hoofdstuk in deel 1 van de Examenbundel.
- Kijk de opgaven na met de bijbehorende uitwerkingen.
  - Meer dan de helft goed. → Maak de oriëntatietoets.
  - De helft of minder goed.
    - Neem het bijbehorende hoofdstuk in Samengevat door.
    - Oefen met het onderwerpregister achter in de Examenbundel meer opgaven over dit onderwerp uit de verschillende examens.
    - Kijk die opgaven na.
      - Meer dan de helft goed. → Maak de oriëntatietoets.
      - De helft of minder goed.
        - Maak de opgaven van dat hoofdstuk uit deel 1 die je nog niet gemaakt had. Gebruik de hints. → Maak de oriëntatietoets.

maart

- Maak de oriëntatietoets.
- Bereken je score met de uitwerkingen op mijn.examenbundel.nl.
  - Voldoende.
  - Onvoldoende.
- Bestudeer Samengevat over de onderwerpen die minder goed gingen.
- Oefen opgaven uit deel 1 van de Examenbundel en via het onderwerpregister uit de verschillende examens over het betreffende onderwerp. Gebruik de hints!

april

- Maak een heel examen uit deel 2a van de Examenbundel.
- Kijk het examen na met de bijbehorende uitwerkingen.
  - Tevreden met het resultaat. → Blijf oefenen met deel 2a zodat je met vertrouwen het examen in gaat.
  - Niet tevreden met het resultaat.
    - Kijk met behulp van het onderwerpregister welke onderdelen nog niet goed gaan en waar voor jouw gevoel wel winst is te behalen. Je hoeft niet alles goed te doen!
    - Bestudeer Samengevat en maak via het onderwerpregister van de Examenbundel een aantal opgaven over dat onderwerp uit deel 1 en 2a tot je tevreden bent met het resultaat.
- Blijf oefenen met deel 2a zodat je met vertrouwen het examen in gaat.

#geenexamenstress

Route 2

Wil je eerst weten waar je staat? Start met de oriëntatietoets.

januari

Maak de oriëntatietoets in de Examenbundel.

Bereken je score met de uitwerkingen op mijn.examenbundel.nl.

Voldoende.

Onvoldoende.

Kijk welke onderwerpen uit deel 1 van de Examenbundel nog niet goed gingen.

februari

Bestudeer elk hoofdstuk in Samengevat.

maart

Maak opgaven per onderwerp uit deel 1 van de Examenbundel.

Kijk de opgaven na met de bijbehorende uitwerkingen.

Meer dan de helft goed.

De helft of minder goed.

Oefen met het onderwerpregister achter in de Examenbundel meer opgaven over dit onderwerp uit de verschillende examens.

Kijk die opgaven na.

Meer dan de helft goed.

De helft of minder goed.

Maak de opgaven van dat hoofdstuk uit deel 1 die je nog niet gemaakt had. Gebruik de hints.

april

Maak een heel examen uit deel 2a van de Examenbundel.

april

Kijk het examen na met de bijbehorende uitwerkingen.

Tevreden met het resultaat.

Niet tevreden met het resultaat.

Kijk met behulp van het onderwerpregister welke onderdelen nog niet goed gaan en waar voor jouw gevoel wel winst is te behalen. Je hoeft niet alles goed te doen!

Bestudeer Samengevat en maak via het onderwerpregister van de Examenbundel een aantal opgaven over dat onderwerp uit deel 1 en 2a tot je tevreden bent met het resultaat.

Blijf oefenen met deel 2a zodat je met vertrouwen het examen in gaat.

#geenexamenstress

Route 3

Leer je liever eerst de theorie? Start met leren per onderwerp.

#

januari & februari

Bestudeer per week een hoofdstuk uit Samengevat.

maart

Maak de oriëntatietoets van de Examenbundel.

Bereken je score met de uitwerkingen op mijn.examenbundel.nl.

- Voldoende.
- Onvoldoende.
  - Kijk welke onderwerpen uit deel 1 van de Examenbundel nog niet goed gingen.
  - Maak de opgaven uit deel 1 over die onderwerpen.
  - Kijk die opgaven na.
    - Meer dan de helft goed.
    - De helft of minder goed.
      - Oefen met het onderwerpregister achter in de Examenbundel meer opgaven over dit onderwerp uit de verschillende examens.

april

Maak een heel examen uit deel 2a van de Examenbundel.

Kijk het examen na met de bijbehorende uitwerkingen.

- Tevreden met het resultaat.
- Niet tevreden met het resultaat.
  - Kijk met behulp van het onderwerpregister welke onderdelen nog niet goed gaan en waar voor jouw gevoel wel winst is te behalen. Je hoeft niet alles goed te doen!
  - Bestudeer Samengevat en maak via het onderwerpregister van de Examenbundel een aantal opgaven over dat onderwerp uit deel 1 en 2a tot je tevreden bent met het resultaat.

Blijf oefenen met deel 2a zodat je met vertrouwen het examen in gaat.

#geenexamenstress

©ThiemeMeulenhoff

Tips: hoe maak je examenopgaven bij scheikunde?

Bij het op de juiste manier oplossen van een probleem doorloop je in het algemeen drie stappen: de voorbereiding, de uitvoering en de controle.

Voorbereiding

- Kijk eerst vluchtig alle opgaven door en begin met de opgaven die je vertrouwd voorkomen.
- Ga na hoeveel tijd gemiddeld beschikbaar is per opgave. Probeer te voorkomen dat je te lang met een bepaalde vraag bezig blijft en daardoor weinig punten scoort bij andere vragen.
- Lees de tekst van de gekozen opgave rustig en nauwkeurig. Onderstreep of markeer hierbij aanwijzingen, begrippen, formules, getallen e.d. die van belang kunnen zijn. Deze informatie is dan bij het beantwoorden van de vragen snel terug te vinden.
- Lees elke vraag nauwkeurig en ga na welke informatie je nodig denkt te hebben om de vraag te kunnen beantwoorden. Zoek die informatie op in de tekst van de opgave of in Binas of ScienceData.
- Bepaal welke tussenstappen je bij de beantwoording van de vraag zult moeten maken. Deze worden bepaald door het 'gat' dat er zit tussen de gegevens en het gevraagde. Je kunt daarbij zowel van de gegevens als van het gevraagde uitgaan.
- Begin pas aan de uitvoering, wanneer je de aanpak van het vraagstuk overziet.

Uitvoering

- Reserveer op je papier voor elke opgave voldoende ruimte. Je werk wordt daardoor overzichtelijker en je kunt je antwoord makkelijker aanvullen.
- Schrijf alle tussenstappen overzichtelijk op, zodat zichtbaar wordt hoe je tot je antwoord bent gekomen.
- Indien om uitleg wordt gevraagd, mag die niet ontbreken.
- Schrijf bij twijfel altijd iets op (behalve als je zelf al kunt beoordelen dat je antwoord nergens op slaat).

Controle

- Lees de vraag nog eens over. Is hij volledig beantwoord?
- Vind je het gevonden antwoord zinnig (klopt bv. de orde van grootte)? Zo niet, probeer je denk- of rekenfout op te sporen of maak daarover tenminste een opmerking.
- Is de juiste eenheid vermeld?
- Is de afronding van een verkregen waarde in overeenstemming met de vraagstelling? Let op het juiste aantal significante cijfers.

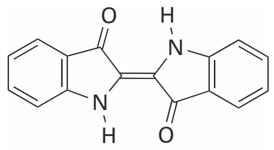
©ThiemeMeulenhoff

Hoe zou je het nu al doen op een examen? De oriëntatietoets geeft je een eerste indruk. De antwoorden vind je op mijn.examenbundel.nl.

Oriëntatietoets

Oriëntatietoets

Blauwe Luier Syndroom



indigo

In 1960 werd in de Verenigde Staten een zieke baby in het ziekenhuis opgenomen. Heel bijzonder was dat de urineplekken in de luiers van deze baby soms blauw waren. De behandelende artsen vermoedden dat de luiers blauw waren door de aanwezigheid van de stof indigo in de luiers.
Om vast te kunnen te stellen of de blauwe stof inderdaad indigo was, moest de blauwe stof geïsoleerd worden.
Hierbij werd de volgende werkwijze gehanteerd:
- de blauwe luiers werden gespoeld met aceton (propanon);
- door de verkregen vloeistof in te dampen werd een blauwe vaste stof verkregen;
- de blauwe stof werd vervolgens gemengd met water tot een suspensie;
- de verkregen suspensie werd door een filter geschonken en nog drie keer met water gewassen;
- uiteindelijk werd de overgebleven blauwe vaste stof gedroogd.

In het hierboven beschreven proces is gebruikgemaakt van meerdere scheidingsmethoden.

3p **1** Geef de naam van elke gebruikte scheidingsmethode en geef voor elke scheidingsmethode één voorbeeld uit de tekst.

In de beschreven werkwijze wordt gebruikgemaakt van het feit dat indigo slecht oplost in water. In een discussie met haar leraar, zegt Marian dat ze dit gek vindt. Ze had op grond van de structuurformule verwacht dat indigo wel oplosbaar in water zou zijn.

2p **2** Noem een argument dat Marian kan gebruiken om aannemelijk te maken dat indigo oplosbaar is in water. Geef aan met welk argument de leraar duidelijk kan maken dat indigo niet oplosbaar is in water.
Noteer je antwoord als volgt:
Argument Marian: …
Argument leraar: …

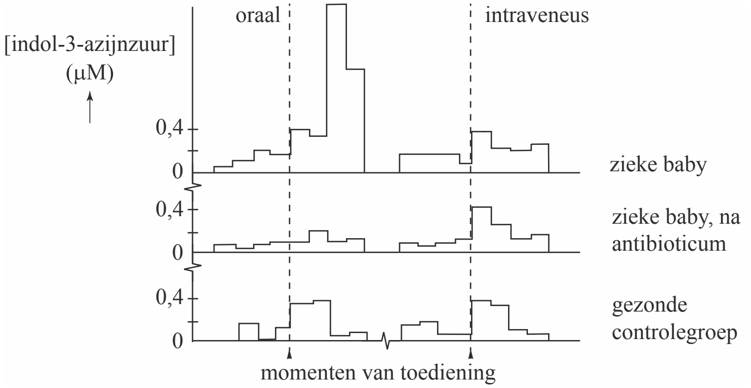
Toen de blauwe stof inderdaad indigo bleek te zijn, vermoedden de artsen dat het hier ging om het zogenoemde Blauwe Luier Syndroom.
De ziekte (BDS) kenmerkt zich door een ongebruikelijke afbraak van het tryptofaan.
Eén van afbraakproducten van tryptofaan is het zogenoemde indol-3-azijnzuur.
Bij BDS komt deze stof in afwijkende concentraties voor in de urine. Om vast te stellen of urine van het zieke kind inderdaad indol-3-azijnzuur bevatte, werd een chromatografieproef uitgevoerd.

2p **3** Beschrijf hoe je door middel van chromatografie kunt aantonen dat indol-3-azijnzuur in urine voorkomt. Geef ook aan waaruit blijkt dat in de onderzochte urine inderdaad indol-3-azijnzuur voorkomt.

Bij gezonde mensen worden eiwitten in de maag en in de darmen gehydrolyseerd, waarbij losse aminozuren ontstaan. Vanuit de darmen worden de aminozuren deels opgenomen in het bloed. Een deel dat niet opgenomen wordt, wordt door bacteriën omgezet. De in het bloed opgenomen aminozuren worden gebruikt voor de eiwitsynthese.
Overtollige aminozuren worden in de lever omgezet. De afbraakproducten worden uitgescheiden via de urine.

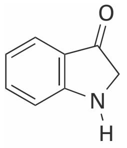
©ThiemeMeulenhoff

Om te onderzoeken in welke fase van de spijsvertering een afwijking optreedt, werd een test opgezet. In de test kreeg een zieke baby oraal (via de mond) tryptofaan toegediend. Op een later tijdstip kreeg de baby intraveneus (rechtstreeks in het bloed) tryptofaan toegediend. Deze test werd ook bij een controlegroep uitgevoerd.
Deze test werd herhaald nadat de zieke baby vier dagen lang een antibioticum had geslikt. Het antibioticum doodt alle bacteriën in de darm.
In de urine van de baby's werd de concentratie van indol-3-azijnzuur gemeten.
De urine van alle baby's werd verzameld van 24 uur voor tot 24 uur na de toediening van tryptofaan. Hieronder staan de resultaten van de test weergegeven.



2p **4** Leg aan de hand van de onderzoeksresultaten uit of de afwijkende omzetting van tryptofaan tot indol-3-azijnzuur in de darmen of in de lever van de zieke baby plaatsvindt.

Omdat de blauwe kleur vaak niet meteen ontstond, maar pas als de luier enige tijd aan de lucht was blootgesteld, was de aanname dat indigo ontstaat uit in de urine aanwezig indoxyl. Indoxyl is bij BDS het belangrijkste afbraakproduct van tryptofaan.



indoxyl

3p **5** Geef de vergelijking van de halfreactie waarbij indoxyl wordt omgezet tot indigo. In de vergelijking van deze halfreactie komt onder andere ook H^+ voor. Gebruik in de vergelijking bovenstaande weergaves van indoxyl en indigo.

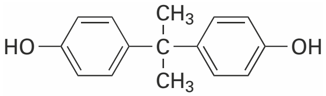
1p **6** Geef aan waarom de luiers pas blauw kleurden nadat ze aan de lucht waren blootgesteld.

Grensvlakpolymerisatie

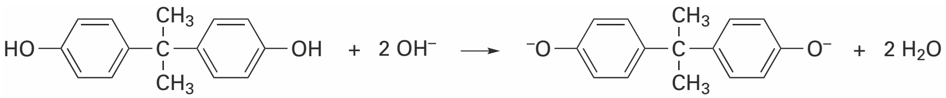
De kunststof lexaan wordt toegepast als coating van cd's en bijvoorbeeld als materiaal voor het venster in skibrillen. Lexaan is een zogeheten polycarbonaat. Lexaan wordt gemaakt uit twee monomeren. Eén van de monomeren van lexaan is het gas fosgeen ($COCl_2$). Fosgeen is een zeer giftig zenuwgas en wordt daarom niet in grote hoeveelheden opgeslagen voor gebruik, maar ter plekke gemaakt uit chloor en koolstofmonoöxide.
In de bijlage die bij deze opgave hoort, is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van lexaan weergegeven.
In reactor 1 (R1) laat men een overmaat koolstofmonoöxide reageren met chloor. Het chloor reageert hierbij volledig.

2p **7** Laat met een berekening zien of R1 moet worden verwarmd of gekoeld. De vormingswarmte van fosgeen bedraagt $-2{,}23 \cdot 10^5$ J mol^{-1}.

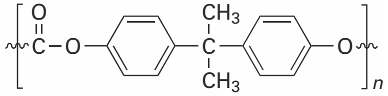
Het gevormde fosgeen wordt vervolgens gescheiden van de overmaat koolstofmono-oxide in scheidingsruimte S1. Fosgeen wordt onderin reactor R2 geleid. R2 bevat twee vloeistoffen die niet met elkaar mengen. De bovenste laag is natronloog. De onderste laag bevat dichloormethaan (CH_2Cl_2).
Behalve fosgeen wordt als grondstof voor lexaan bisfenol-A gebruikt, waarvan de structuurformule hieronder is weergegeven.



Bisfenol-A wordt bovenin R2 gebracht. Bisfenol-A reageert met het aanwezige natronloog tot bisfenolaationen, zoals hieronder is weergegeven.



De bisfenolaationen reageren vervolgens aan het grensvlak van beide vloeistoffen met fosgeen tot lexaan. Hieronder is een gedeelte van een polymeerketen van lexaan weergegeven.



De atoomefficiëntie, ook wel atoomeconomie genoemd, van de vorming van lexaan uit de grondstoffen, kan worden berekend op basis van de reacties die in R2 verlopen. Hierbij is onder andere de molecuulformule van de repeterende eenheid van lexaan nodig.

3p **8** Geef de beide reacties die verlopen in R2 in één vergelijking weer. Gebruik molecuulformules voor de organische stoffen.

2p **9** Bereken de atoomefficiëntie van de vorming van lexaan in R2. De molaire massa van bisfenol-A bedraagt 228,3 g mol^{-1}.

Voor bepaalde toepassingen wordt een variant van het polymeer lexaan geproduceerd. Als aan R2 een bepaald percentage benzeen-1,3,5-triol wordt toegevoegd, ontstaat een netwerkpolymeer.

2p **10** Leg uit dat een netwerkpolymeer zal ontstaan als benzeen-1,3,5-triol in R2 wordt toegevoegd.

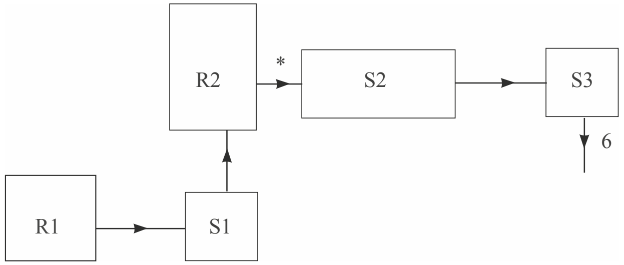
In scheidingsruimte S2 wordt het mengsel afkomstig van R2 gewassen met water. Hierbij worden het overgebleven bisfenol-A en natronloog afgescheiden van het lexaan en dichloormethaan. In S3 wordt lexaan ten slotte gescheiden van dichloormethaan. De overige stoffen afkomstig uit S2 worden opgeslagen.

4p **11** Maak het blokschema in de bijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen. Hergebruik van de uit S2 afkomstige overige stoffen hoeft niet te worden aangegeven.
- Bij de stofstroom aangeduid met een * hoef je niets in te vullen.
- Geef de stofstromen in het schema weer met de volgende cijfers:

1 bisfenol-A / bisfenolaat	6 lexaan
2 chloor	7 natronloog
3 dichloormethaan	8 water
4 fosgeen	9 opgelost natriumchloride
5 koolstofmonoöxide	

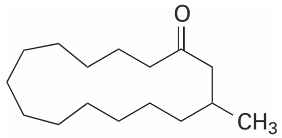
- Cijfers voor de verschillende stofstromen kunnen meerdere malen voorkomen.

bijlage bij vraag 11



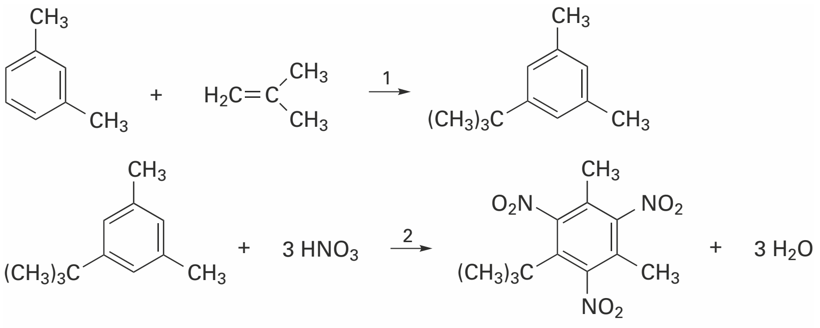
Nitromusks

Muskus is een belangrijke geur die onderdeel uitmaakt van vrijwel alle parfums. Al ver voor het begin van onze jaartelling werd er gehandeld in muskus. Door het geringe aanbod was natuurlijke muskus altijd uiterst kostbaar.
De belangrijkste geurstof in muskus is muscon, een stof met de molecuulformule $C_{16}H_{30}O$.
De structuurformule van muscon is hiernaast schematisch weergegeven.



2p **12** Geef aan of er spiegelbeeldisomeren mogelijk zijn bij muscon.
Licht je antwoord toe aan de hand van bovenstaande schematische structuurformule.

De productie van synthetische muscon is nooit van de grond gekomen.
Het rendement van de voorgestelde bereidingswijzen was steeds erg laag, mede vanwege het grote aantal tussenstappen. Ook kwamen goedkopere vervangers voor muscon beschikbaar: de nitromusks.
De nitromusks zijn eenvoudig te bereiden uit goedkope grondstoffen.
Zo kan muskxyleen (MX) worden bereid in slechts twee stappen die in de onderstaande figuur zijn weergegeven.



muskxyleen

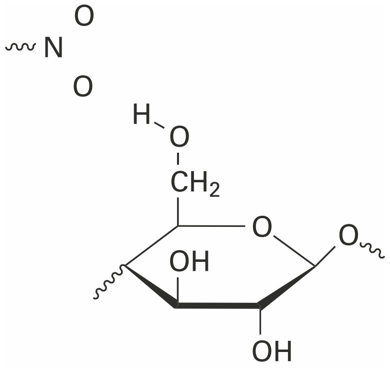
In stap 1 (zie boven) laat men 1,3-dimethylbenzeen reageren met methylpropeen.
Deze omzetting heeft een rendement van 75%.
Vervolgens laat men de ontstane stof na zuivering reageren met geconcentreerd salpeterzuur tot MX en water. Deze tweede stap heeft een rendement van 88%.

4p **13** Bereken de E-factor voor deze bereiding van MX uit 1,3-dimethylbenzeen. De molaire massa van MX bedraagt 297,3 g mol^{-1}.
Neem aan dat bij de zuivering geen stof verloren gaat.

MX hecht goed aan textiel, waardoor de geur lang blijft hangen. MX is hydrofoob. Daarom is het opmerkelijk dat MX goed hecht aan bijvoorbeeld katoen. Katoen bestaat vooral uit cellulose. Van katoen is bekend dat het goed water kan binden. Het blijkt dat de binding aan katoen vooral door de in MX aanwezige ~NO_2 groepen plaatsvindt.
Met behulp van lewisstructuren kan worden verklaard waarom MX goed hecht aan katoen. In de bijlage zijn een nitrogroep van MX en een gedeelte van een molecuul cellulose schematisch en onvolledig weergegeven.

3p **14** Geef in de bijlage de lewisstructuur van de nitrogroep van MX en de bovenste OH groep van cellulose. Geef in de tekening formele en partiële ladingen aan.
De weergegeven lewisstructuren moeten voldoen aan de oktetregel.

bijlage bij vraag 14



Het bleek dat nitromusks kunnen worden aangetoond in oppervlaktewater en in het vetweefsel van vissen en mensen. Omdat nitromusks ervan worden verdacht kankerverwekkend te zijn, is het gebruik sterk teruggedrongen.
Uit kwalitatief onderzoek aan vissen bleek dat MX wordt opgenomen uit het water via de huid, waarna het zich in het onderhuids vetweefsel ophoopt.
Onderzoekers stelden de hypothese op dat MX de huid in beide richtingen kan passeren. Het verdelingsevenwicht van MX in het water en in het vetweefsel kan worden voorgesteld als:

MX (aq) $\rightleftharpoons$ MX (vet)

2p **15** Beschrijf welk onderzoek moet worden uitgevoerd om de hypothese te toetsen. Geef ook aan welke uitkomst van dit onderzoek de hypothese zou bevestigen.

Biogasfabricage uit afval

Methaan uit aardgas levert in Nederland per jaar ongeveer $1{,}5 \cdot 10^{18}$ J aan energie.
In 2007 werd in het rapport 'Vol gas vooruit!' het doel gesteld dat op korte termijn 3,0% van deze energie wordt geleverd door biogas.
Biogas ontstaat wanneer biomassa door een mengsel van bacteriën wordt afgebroken onder zuurstofarme omstandigheden. De hoofdbestanddelen van biogas zijn koolstofdioxide en methaan.
De reactiewarmte bij de verbranding van biogas bedraagt gemiddeld $-2{,}0 \cdot 10^{7}$ J m^{-3}.
Deze energiewaarde kan vooral worden toegeschreven aan het aanwezige methaan.
Hieronder is een reactievergelijking voor het totale proces van de vorming van biogas uit biomassa weergegeven. Voor biomassa wordt de verhoudingsformule $C_cH_hO_oN_nS_s$ gebruikt.

$C_cH_hO_oN_nS_s + y\,H_2O \rightarrow x\,CH_4 + n\,NH_3 + s\,H_2S + (c\text{-}x)\,CO_2$
$x = 0{,}125(4c + h - 2o - 3n + 2s)$
$y = 0{,}250(4c - h - 2o + 3n + 2s)$

Een bepaalde fractie biomassa kan worden voorgesteld met de volgende verhoudingsformule: $C_{38}H_{60}O_{26}N_3$.

5p **16** Bereken hoeveel ton van deze biomassa moet worden vergist tot biogas om bovengenoemde doelstelling te bereiken.
Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:
- de molaire massa van $C_{38}H_{60}O_{26}N_3$ bedraagt 975 g mol^{-1};
- biogas bevat 46 vol% methaan;
- het molair volume bedraagt $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ m^3 mol^{-1}.

Biomassa bestaat voornamelijk uit koolhydraten, vetten en eiwitten. De vorming van biogas uit biomassa gebeurt in vier stappen. Deze stappen verlopen tegelijkertijd.
Stap 1: hydrolyse. Tijdens deze stap worden de koolhydraten, eiwitten en vetten met behulp van enzymen buiten de bacteriecellen afgebroken tot suikers, aminozuren, vetzuren en glycerol. De producten van de hydrolyse worden door bacteriën opgenomen.

4p **17** Geef de reactievergelijking in structuurformules voor de hydrolyse van het eiwitfragment ~ Ala – Ser – Met tot ~ Ala en de losse aminozuren.

Stap 2: verzuring. De in stap 1 gevormde stoffen worden in de bacteriën omgezet tot zuren en alcoholen. Hierbij ontstaan tevens waterstof en koolstofdioxide.
Als bijproducten worden ammoniak en waterstofsulfide (H_2S) gevormd.

2p **18** Geef aan uit welke soort(en) stof(fen) die na stap 1 aanwezig zijn in het reactiemengsel, ammoniak en waterstofsulfide kunnen worden gevormd.
Licht je antwoord toe.

Stap 3: azijnzuurvorming. Zogenoemde azijnzuurvormende bacteriën zetten de in stap 2 gevormde zuren en alcoholen met water om tot ethaanzuur en waterstof. Als in een zuur of alcohol een oneven aantal C atomen aanwezig is, ontstaat hierbij tevens CO_2. Bij een even aantal C atomen ontstaat geen CO_2. De reacties in stap 3 kunnen worden voorgesteld als evenwichtsreacties.

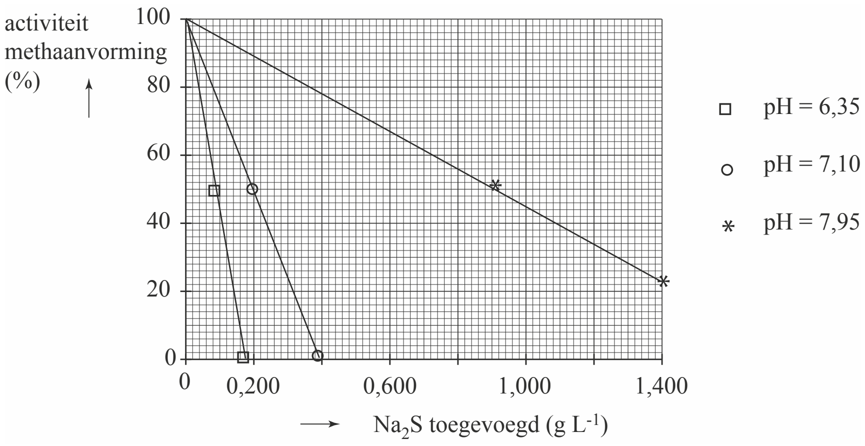
3p **19** Geef de reactievergelijking voor de omzetting van hexaanzuur in stap 3.

In stap 4 wordt door methaanvormende bacteriën ten slotte methaan en CO_2 gevormd. Hierbij verbruiken ze het in stap 2 gevormde waterstof.
In sommige bronnen van biomassa, zoals havenslib, zijn veel sulfaationen aanwezig.
De aanwezigheid van sulfaat-afbrekende bacteriën in een reactor kan dan de methaanproductie verminderen. Deze bacteriën verbruiken namelijk het aanwezige waterstof om sulfaationen om te zetten tot H_2S. De vergelijking van de halfreactie van het sulfaation is hieronder weergegeven.

$SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 8\,e^- \rightarrow H_2S + 4\,H_2O$

2p **20** Leid met behulp van de vergelijkingen van de halfreacties de totale reactievergelijking af voor deze bacteriële omzetting van SO_4^{2-} tot H_2S.
Gebruik Binas-tabel 48.

Het gevormde H_2S en het tevens aanwezige HS^- zijn bij een hoge concentratie giftig voor de methaanvormende bacteriën.
Om het remmende effect van H_2S en HS^- op de methaanproductie te onderzoeken werd in een laboratoriumopstelling de methaanproductie van methaanvormende bacteriën bepaald na toevoeging van verschillende hoeveelheden Na_2S.
Dit experiment werd uitgevoerd bij drie pH-waarden, die met behulp van buffers werden ingesteld. De overige omstandigheden werden constant gehouden.
In onderstaand diagram is het resultaat van de metingen weergegeven.



Bij de gebruikte pH-waarden worden de opgeloste S^{2-} ionen volledig omgezet tot H_2S en HS^-.
In de oplossing stelt zich het volgende evenwicht in:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$$

3p **21** Leg met behulp van het diagram uit welk deeltje de methaanvorming het sterkst remt: H_2S of HS^-.

Bij pH = 7,10 is een afname van 50% van de methaanvorming gemeten na het toevoegen van 0,20 g Na_2S per liter. Berekend kan worden dat dan de concentratie H_2S 0,041 g L^{-1} bedraagt.
Bij pH = 7,95 is dezelfde afname van de methaanvorming gemeten na het toevoegen van 0,90 g Na_2S per liter. Hoewel in deze proef meer Na_2S is toegevoegd, is er toch ongeveer evenveel H_2S aanwezig als in de genoemde proef bij pH = 7,10.

5p **22** Bereken hoeveel gram H_2S per liter in de reactor bij pH = 7,95 aanwezig is, wanneer 0,90 g Na_2S per liter is toegevoegd (T = 298 K, p = p_0).
Neem aan dat het H_2S in de reactor geheel is opgelost in water.

©ThiemeMeulenhoff

Examenopgaven per onderwerp met hints om je op weg te helpen en uitleg bij de antwoorden. Ook handig bij de voorbereiding op je schoolexamens!

Deel 1 Oefenen op onderwerp

1 Van atomen naar stoffen

Nieuw element

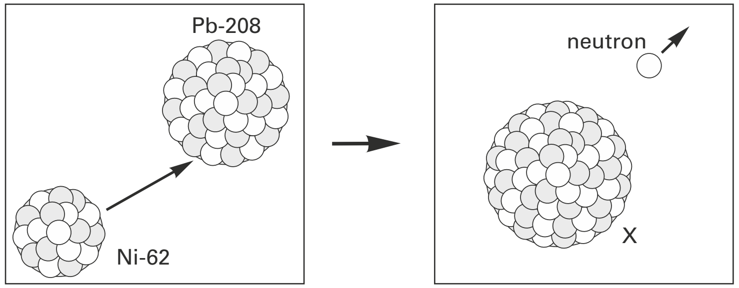
Onderzoekers in Rusland en Duitsland hebben zich beziggehouden met het vervaardigen van nieuwe elementen. Ze maakten hierbij gebruik van de techniek die is beschreven in onderstaand tekstfragment.

Een doelwit van lood wordt gebombardeerd met atomen van bijvoorbeeld nikkel, ijzer en titaan.
Deze atomen zijn eerst ontdaan van een aantal elektronen. Ze hebben daardoor elektrische lading waardoor zorgvuldig afgestelde elektrische velden voor een versnelling kunnen zorgen. Bij een bepaalde snelheid kan een botsing een heel enkele keer leiden tot kernfusie. Hierbij smelten de kernen samen tot de kern van een nieuw element. Bij zo'n succesvolle botsing wordt tegelijkertijd een neutron uitgezonden.

naar: Natuur en Techniek

1 Zijn de nikkeldeeltjes die gebruikt worden voor het bombarderen van het lood negatief of positief geladen? Verklaar je antwoord. Gebruik in je antwoord een gegeven uit bovenstaand tekstfragment.

Bij het samensmelten van de kern van een loodatoom met massagetal 208 (Pb-208) en de kern van een nikkelatoom met massagetal 62 (Ni-62) wordt onder andere een nieuwe kern gevormd van een atoom X. Dit proces is weergegeven in onderstaande figuur:



2 Wat is het aantal protonen, het aantal neutronen en het atoomnummer van een atoom X?
Noteer je antwoord als volgt:
aantal protonen:…
aantal neutronen:…
atoomnummer:…

Diamant

Koolstof komt in verschillende vormen voor. Eén van die vormen is diamant, de hardste stof die bekend is. Die hardheid hangt samen met het kristalrooster van diamant.

3 Geef de naam van het bindingstype dat er in diamant de oorzaak van is dat de deeltjes in het kristalrooster sterk aan elkaar gebonden zijn.

4 Beschrijf de ruimtelijke ordening van de deeltjes in het kristalrooster van diamant.

5 Noem nog 3 vormen waarin koolstof kan voorkomen. Gebruik daarbij Binas.

Thallium

Van het element thallium, symbool Tl, atoomnummer 81, komen zowel thallium(I)-ionen als thallium(III)ionen voor.

6 Leg uit welke van beide ionsoorten je zou verwachten op grond van de plaats van thallium in het periodiek systeem.

Ionen zijn opgebouwd uit protonen, neutronen en elektronen. Van één van deze drie soorten deeltjes heeft een thallium(I)ion een ander aantal dan een thallium(III)ion.

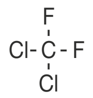
7 Neem de volgende zin over, vul op de plaats van de puntjes een woord in en kies bij ‘meer/minder’ het juiste woord:
Een thallium(I)ion heeft twee ……… meer/minder dan een thallium(III)ion.

Er bestaat een zout met verhoudingsformule $TlFeFe(CN)_6$.
In dit zout komen cyanide-ionen (CN^-) voor. De twee ijzerionen die in de verhoudingsformule zijn weergegeven verschillen in lading.

8 Leid af welke lading het thalliumion in dit zout heeft.

Chloorfluorkoolwaterstoffen (CFK’s)

Koelkasten bevatten een koelmiddel. Eén van de voorwaarden waaraan zo’n koelmiddel moet voldoen, is dat het gemakkelijk verdampt. Dit is een voorbeeld van een stof die geschikt is als koelmiddel:



9 Welk type bindingen wordt verbroken als deze stof verdampt?

Propaan als brandstof

Sommige auto’s gebruiken als brandstof (zuiver) propaan.
Propaan is bij 298 K en $p = p_0$ een gas. Door het gas samen te persen wordt het vloeibaar; in deze vorm wordt propaan opgeslagen en getransporteerd. De dichtheid van vloeibaar propaan bedraagt 493 g L^{-1} bij 298 K.

10 Bereken het volume in dm^3 van het propaangas dat ontstaat als 1,00 liter vloeibaar propaan bij 298 K en $p = p_0$ verdampt. Maak hierbij onder andere gebruik van een gegeven uit Binas 7.

©ThiemeMeulenhoff

Lichaamswater

In natuurlijk waterstof komen twee isotopen voor, H-1 en H-2. De isotoop H-2 heet deuterium en wordt weergegeven met het symbool D. In onderstaande tabel staan enkele gegevens van de twee waterstofisotopen.

	H	D
atoommassa	1,0078 u	2,0141 u
aanwezig in natuurlijk waterstof	99,985%	0,015%

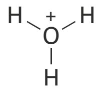
De atoommassa 1,008 u die vermeld staat in Binas 99 is het gewogen gemiddelde van de atoommassa’s uit bovenstaande tabel.
In natuurlijk water komen hoofdzakelijk moleculen H_2O en HDO voor; de hoeveelheid D_2O moleculen is te verwaarlozen. De formule HDO staat voor een watermolecuul bestaande uit een H-1 atoom, een deuteriumatoom en een zuurstofatoom; in een molecuul D_2O zitten twee deuteriumatomen en een zuurstofatoom.
Men kan berekenen dat de concentratie HDO in natuurlijk water 0,017 mol per liter is (20 °C).

11 Geef die berekening. Gebruik daarbij het gegeven dat van alle waterstofatomen die in de watermoleculen aanwezig zijn, 0,015% deuteriumatomen (D) zijn. De dichtheid van natuurlijk water is 0,998 kg dm^{-3} (20 °C).

Als mensen een lever- en/of nierziekte hebben, is het soms nodig om te bepalen hoeveel massaprocent water het lichaam bevat. Op basis van de uitkomst van die bepaling kan de medicatie worden vastgesteld. Bij een onlangs ontwikkelde methode om het massapercentage lichaamswater te bepalen, wordt D_2O gebruikt.
Deze methode geeft binnen twee uur de uitslag.
Men laat een patiënt een afgewogen hoeveelheid (22 g) D_2O innemen. Met het water dat in het lichaam aanwezig is, treedt de volgende reactie op:

$$D_2O + H_2O \rightarrow 2\ HDO$$

De HDO moleculen verdelen zich over al het water dat in het lichaam aanwezig is. Deze situatie is twee uur na de inname van D_2O bereikt. Overal in het lichaam is dan de concentratie HDO in het lichaamswater verhoogd. Als gevolg daarvan is de concentratie HDO in de waterdamp van de uitgeademde lucht ook verhoogd.
De concentratie HDO in uitgeademde lucht kan worden gemeten. Daartoe worden (in speciale apparatuur) H_3O^+ ionen aan de uitgeademde lucht toegevoegd. Aan de H_3O^+ ionen binden zich drie watermoleculen waardoor er ionen $H_3O^+(H_2O)_3$ ontstaan.
De structuur van het H_3O^+ ion is in de tekening hiernaast schematisch weergegeven:



In de gevormde ionen $H_3O^+(H_2O)_3$ komen polaire atoombindingen en waterstofbruggen voor.

12 Geef in een tekening weer hoe in het ion $H_3O^+(H_2O)_3$ de drie watermoleculen aan het H_3O^+ ion kunnen zijn gebonden. Teken daarbij:
- de watermoleculen in structuurformule
- polaire atoombindingen met ononderbroken lijntjes (—)
- waterstofbruggen met stippellijntjes (---)
- de watermoleculen rechtstreeks aan het H_3O^+ ion.

De ruimtelijke structuur van H_3O^+ verschilt van de schematische structuur die hierboven is weergegeven.

13 Bepaal aan de hand van de lewisstructuur wat de ruimtelijke bouw van het oxoniumion is. Geef een duidelijke beschrijving of maak een tekening.

©ThiemeMeulenhoff

Sulfonzuurgroep

Nafion® is een polymeer dat wordt toegepast als membraan in elektrochemische cellen. Nafion® is een sterk hygroscopische stof. Dat wil zeggen dat het veel water kan opnemen. Deze eigenschap wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van sulfonzuurgroepen in de moleculen, weergegeven als $–SO_3H$.
Het zwavelatoom in de sulfonzuurgroep heeft covalentie 6. Dit betekent dat het zwavelatoom zes atoombindingen heeft met de omringende atomen. Eén van die bindingen is de binding met een koolstofatoom. De covalentie van de zuurstofatomen is 2 en de covalentie van het waterstofatoom is 1.

14 Geef de sulfonzuurgroep als lewisstructuur weer.

De covalentie 6 komt wel voor bij zwavel maar niet bij zuurstof. Toch zijn het allebei atoomsoorten uit de 16e groep van het periodiek systeem.

15 Waarom kan de covalentie 6 wel voorkomen bij zwavel maar niet bij zuurstof?

Er bestaat een tweede mesomere (lewis)grensstructuur van de sulfonzuurgroep, waarbij S de covalentie 4 heeft.

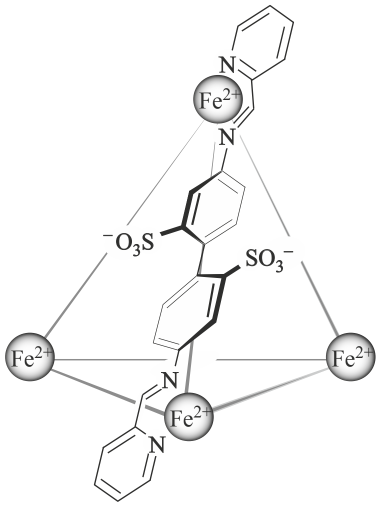
16 Geef die grensstructuur en geef daarin op de juiste plaatsen de formele ladingen aan.

17 Leg uit hoe het komt dat sulfonzuurgroepen watermoleculen kunnen binden.

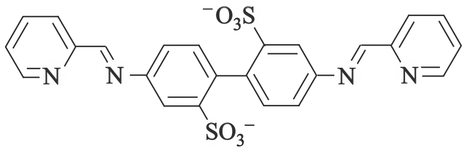
Gekooid transport van geneesmiddelen

Britse en Finse geleerden hebben een nieuwe procedure ontwikkeld voor het transport van (kwetsbare of moeilijk oplosbare) stoffen. Deze methode zou kunnen worden toegepast om geneesmiddelen zo door het lichaam te transporteren dat ze ‘ongeschonden’ op de plaats van bestemming aankomen.
Het principe van deze methode is dat moleculen van de geneesmiddelen worden opgesloten in een oplosbare kooistructuur. Onderzocht is of het mogelijk is om cyclohexaan (C_6H_{12}) in onderstaand complex ion, aangeduid met ⊂1, op te sluiten en zo in water oplosbaar te maken.

Het complexe ion ⊂1



Dit complex ion heeft een tetraëdervormige structuur, waarin elke ribbe wordt ingenomen door een groot ion. In de tekening is slechts één ribbe-ion weergegeven. Elk ribbe-ion bindt aan weerszijden met een Fe^{2+} ion. Om de tetraëder te kunnen vormen is het noodzakelijk dat in de ribbe-ionen de stikstofatomen op één lijn liggen, zoals in onderstaande structuurformule te zien is.



Elk ribbe-ion is in de tetraëder zo georiënteerd dat de beide sulfonaatgroepen (SO_3^-) uit de tetraëder naar buiten steken. De beide benzeenringen zijn hierdoor naar binnen gericht. Het zo gevormde ⊂1 is oplosbaar in water. Dat komt omdat deeltjes ⊂1 kunnen worden gehydrateerd.

18 Leg uit waarom deeltjes ⊂1 kunnen worden gehydrateerd.

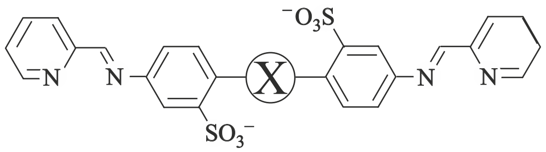
Een deeltje ⊂1 kan één molecuul cyclohexaan opnemen. Het daarbij gevormde product wordt aangeduid met C_6H_{12}⊂1. De cyclohexaanmoleculen zijn nu als het ware opgesloten in een kooi. Cyclohexaan lost niet in water op, maar C_6H_{12}⊂1 wel. Door cyclohexaan om te zetten tot C_6H_{12}⊂1, is het dus mogelijk om cyclohexaanmoleculen door water te transporteren. Daarbij kunnen de cyclohexaanmoleculen niet uit de kooi ontsnappen.

19 Geef een verklaring voor het feit dat in een oplossing met C_6H_{12}⊂1 de cyclohexaanmoleculen niet uit de kooi kunnen ontsnappen. Gebruik in je verklaring onder andere namen van bindingen.

Cyclohexaan blijkt onder specifieke omstandigheden wel vrij te kunnen komen uit C_6H_{12}⊂1. Eén manier is door een zuur aan de oplossing met C_6H_{12}⊂1 toe te voegen. Door vervolgens de oplossing weer neutraal of basisch te maken, ontstaat weer C_6H_{12}⊂1.

Omdat de omgeving van een tumor vaak wat zuurder is dan elders, zou een dergelijke kooistructuur heel geschikt kunnen zijn om een geneesmiddelmolecuul bij een tumor te brengen. Een probleem is echter dat de meeste moleculen van geneesmiddelen groter zijn dan een molecuul cyclohexaan. Er moet dus een nieuw complex worden ontworpen waarin grotere moleculen passen. Dit complex wordt aangeduid met ⊂2; een molecuul geneesmiddel opgesloten in ⊂2 wordt aangeduid met geneesmiddel ⊂2.

Een groter complex kan worden verkregen door grotere ribbe-ionen met een lineaire structuur te gebruiken. Zo’n groter ribbe-ion zou kunnen worden gemaakt door tussen de benzeenringen van het oorspronkelijke ribbe-ion een groep X aan te brengen.
Zie onderstaande structuurformule:



20 Geef van elk van onderstaande groepen de ruimtelijke structuur en leg aan de hand daarvan uit of die groep in aanmerking komt om als groep X te gebruiken:
– X = – $(CH_2)_2$ –
– X = – $(CH)_2$ –
– X = – C_2 –

99,999999999% zuiver silicium

Chips voor elektronica worden gemaakt van dunne ronde schijven zeer zuiver silicium, wafers genoemd. Het benodigde silicium wordt gewonnen uit de steensoort kwartsiet. Hieruit kan silicium worden verkregen met een zuiverheid van ruim 98%. Dit wordt metallurgical-grade silicium (MGS) genoemd. MGS dient als grondstof voor de bereiding van electronical grade silicium (EGS), dat een zuiverheid heeft van 99,999999999%.
Bij het productieproces van EGS uit MGS reageert MGS met HCl. Hierbij wordt het silicium uit MGS omgezet tot $SiHCl_3$ en waterstof. Het HCl reageert hierbij volledig. Behalve $SiHCl_3$ en waterstof ontstaan nog allerlei andere reactieproducten in R1. De voornaamste reactieproducten en hun kookpunten staan vermeld in onderstaand tabel. De siliciumverbindingen die in R1 worden gevormd, hebben verschillende kookpunten. Dit kan worden verklaard aan de hand van de sterkte van de bindingen tussen de moleculen. Tussen de moleculen van een aantal van de in de tabel genoemde stoffen is een dipool-dipoolbinding aanwezig. Deze binding wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van één of meer polaire Si–Cl atoombindingen.

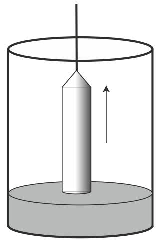
atoomsoorten in MGS	kookpunt (K)	reactieproduct na reactie met HCl	kookpunt (K)
Si	3538	SiH_3Cl	243
		SiH_2Cl_2	281
		$SiHCl_3$	306
		$SiCl_4$	331
Al	2792	$AlCl_3$	466
Fe	3134	$FeCl_2$	1296
		$FeCl_3$	589

21 Leg uit bij welke van de in de tabel genoemde siliciumverbindingen dipooldipoolbindingen tussen de moleculen aanwezig zijn in de zuivere stof.

22 Leg uit welke soort binding(en) tussen de moleculen van de siliciumverbindingen de grootste bijdrage levert (leveren) aan de hoogte van het kookpunt.
In een tweede stap reageert $SiHCl_3$ met H_2, waarbij HCl gevormd wordt en gasvormig silicium dat rijpt op een kristallisatiekern van zeer zuiver silicium

Het silicium (EGS) dat volgens dit proces ontstaan is, is nog niet bruikbaar als materiaal voor computerchips. De kristalstructuur bevat nog te veel onregelmatigheden. Een van de meest schadelijke verontreinigingen in silicium voor chips is het element boor. De aanwezigheid van deeltjes boor heeft invloed op de roosteropbouw en de geleidbaarheid van het silicium.

23 Geef twee aspecten waarom de aanwezigheid van boor gevolgen heeft voor de roosteropbouw van het silicium.



Om het gevormde EGS nog verder te zuiveren wordt het omgesmolten via het Czochralski-proces.
Men laat een kristal zeer zuiver silicium, de zogeheten kiem, neer op een hoeveelheid gesmolten EGS. Aan het oppervlak van de kiem stolt het silicium. Door het geheel langzaam omhoog te trekken, ontstaan uiteindelijk lange staven zeer zuiver silicium. Dit silicium is geschikt voor toepassing in computerchips.
Het stollingsproces zorgt voor extra zuivering van het silicium.
De extra zuivering is te verklaren door de verschillende oplosbaarheden van een onzuiverheid in vast en vloeibaar silicium. Aan het grensvlak tussen vast en vloeibaar silicium stelt zich namelijk een verdelingsevenwicht in.
De waarde van de evenwichtsconstante *K* voor dit verdelingsevenwicht kan worden berekend volgens:

$$K = \frac{C_s}{C_l}$$

Hierin is C_s de concentratie in mol L^{-1} van de onzuiverheid in vast silicium en C_l de concentratie van de onzuiverheid in vloeibaar silicium.
Voor enkele onzuiverheden in silicium zijn de waarden van *K* vermeld in onderstaande tabel.

element	Al	As	B	C	Cu	Fe	Sb
K	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Uit deze tabel is af te leiden hoe groot het gedeelte van een aanwezige verontreiniging is, dat in het vaste silicium terechtkomt.

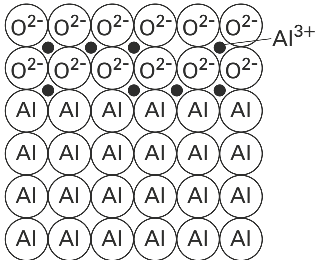
24 Leg uit van welk element uit deze tabel het grootste gedeelte wordt verwijderd uit het silicium als gevolg van het Czochralski-proces.

Het silicium dat in het Czochralskiproces wordt ingevoerd, bevat minder dan 1 deeltjes-ppb boor. Eén deeltjes-ppb is één deeltje onzuiverheid per 10^9 deeltjes. Een nadeel van het Czochralskiproces is dat voor een goede kwaliteit van de siliciumstaven, niet al het vloeibare silicium kan worden gekristalliseerd. Dit komt doordat gedurende het proces, de concentratie van de vervuiling in het vloeibare silicium stijgt.

25 Bereken vanaf welke concentratie in mol L^{-1} boor in vloeibaar silicium het gehalte boor in de siliciumstaaf boven de 1,0 deeltjes-ppb komt.
De dichtheid van vast silicium bij de smelttemperatuur bedraagt $2,2 \cdot 10^3$ kg m^{-3}.

Legering van aluminium

Aluminium is een onedel metaal dat onder andere door zuurstof wordt aangetast. Er vormt zich dan op het aluminium een laagje aluminiumoxide, soms tot maar 0,0001 mm dik. In het gevormde aluminiumoxide passen de Al^{3+} ionen ruimschoots in de holtes tussen de O^{2-} ionen. Omdat de ionstraal van O^{2-} ionen en de atoomstraal van Al atomen vrijwel even groot zijn, sluit het laagje aluminiumoxide het onderliggende aluminium zeer goed af.
Onderstaand is de bescherming van aluminium door een laagje aluminiumoxide schematisch weergegeven. Van het beschermende laagje aluminiumoxide is slechts een zeer klein gedeelte weergegeven.



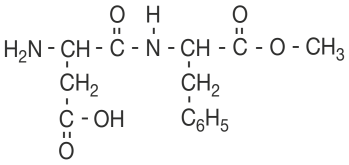
26 Bereken het aantal lagen O^{2-} ionen in een laagje aluminiumoxide met een dikte van 0,0001 mm. Ga er bij je berekening van uit dat de O^{2-} ionen elkaar raken zoals hier boven is weergegeven.

In een aluminium-luchtcel heeft men juist aluminium nodig dat wèl wordt aangetast. In een legering waarbij de verhouding tussen de aantallen atomen aluminium, magnesium en tin 4000 : 200 : 1 is, wordt het beschermende laagje niet gevormd. Het gevolg is dat een legering met deze samenstelling wordt aangetast.

27 Bereken het massapercentage aluminium in een legering met de verhouding aantal atomen aluminium : aantal atomen magnesium : aantal atomen tin = 4000 : 200 : 1. Geef het massapercentage in drie significante cijfers.

Zoetstof aspartaam

Er bestaan vele vervangers voor suiker als zoetstof. Eén ervan is de stof aspartaam ($C_{14}H_{18}N_2O_5$):



Aspartaam is oplosbaar in water.

28 Leg aan de hand van de structuurformule uit waarom aspartaam in water op kan lossen.

©ThiemeMeulenhoff

Om de zoetheid van aspartaam te vergelijken met die van gewone suiker, laat men proefpersonen proeven van een aantal oplossingen met verschillende concentraties aspartaam. Deze oplossingen zijn verkregen door een voorraadoplossing, die 1,0 g aspartaam per liter bevat, in de gewenste verhouding met water te mengen.
Eén van die verdunde aspartaamoplossingen, oplossing A, bevatte 0,15 g aspartaam per liter.

29 Bereken hoeveel mL water men aan 3,0 mL van de voorraadoplossing moet toevoegen om oplossing A te verkrijgen.

Bij het onderzoek werd de smaak van de verdunde aspartaamoplossingen vergeleken met de smaak van een 0,10 M suikeroplossing. Het bleek dat de oplossing die 0,15 g aspartaam per liter bevatte, even zoet smaakte als de 0,10 M suikeroplossing.

30 Bereken hoeveel maal zo zoet aspartaam is als gewone suiker. Ga daarbij uit van het volgende gegeven: wanneer een 0,050 M oplossing van een zoetstof even zoet smaakt als een 0,10 M oplossing van suiker, dan is die zoetstof twee maal zo zoet als suiker.

©ThiemeMeulenhoff

Hints bij hoofdstuk 1

1 Wat wordt de lading van een atoom als je elektronen wegneemt?

2 atoomnummer = aantal protonen (Binas 40A)

3 Dit is een binding tussen niet-metaalatomen.

4 Elk C atoom is door vier andere omringd. Wat is de naam voor de ruimtelijke structuur die daardoor ontstaat?

5 Zie Binas 67E.

6 Zie Binas 99.

7 Het Romeinse cijfer geeft de ionlading aan.

8 Er bestaan twee ijzerionen: Fe^{2+} en Fe^{3+}.

9 Bij verdampen worden de bindingen van C met F en Cl niet verbroken.

10 Bereken eerst hoeveel mol 1,00 liter propaan is.

11 Bereken eerst het aantal mol H_2O in 1 liter (998 g) water.

12 Denk aan δ+ en δ– lading.

13 Gebruik de VSEPR-theorie.

14 Maak gebruik van de octetomringing.

15 Vergelijk de atoombouw van S en O.

16 Tel de elektronen rond elk atoom. Is dat atoom dan neutraal of geladen?

17 Denk aan het principe ‘soort zoekt soort’.

18 Hydratatie treedt op bij het oplossen van zouten.

19 Om te kunnen ontsnappen, moeten er eerst bindingen worden verbroken. Welke zijn dat en wat ‘krijgt’ een cyclohexaanmolecuul er voor terug?

20 De N atomen moeten op een lijn blijven liggen (langs een ribbe).

21 Dipolen ontstaan door polaire bindingen. Kijk naar de omringing van Si.

22 Welke soorten bindingen tussen moleculen kunnen bij elk van deze stoffen optreden en welke niet? Zie ook je antwoord op vraag 21.

23 Eén van de aspecten treedt *niet* op als het, in plaats van over Si en B, over Si en C zou gaan.

24 Vergelijk de *K*-waarden uit de tabel.

25 Ga uit van 1 dm^3 (1 liter) vast Si.

26 Gebruik Binas 40A.

27 Gebruik bijvoorbeeld Binas 99 voor atoommassa’s.

28 Denk aan het principe ‘soort zoekt soort’.

29 Bereken de verdunningsfactor.

30 Reken het aantal gram aspartaam per liter om in aantal mol per liter.

Uitwerkingen bij hoofdstuk 1

Nieuw element

1 De (ongeladen) atomen zijn ‘ontdaan’ van een aantal elektronen. Elektronen zijn negatief, dus er blijven positief geladen nikkeldeeltjes over.

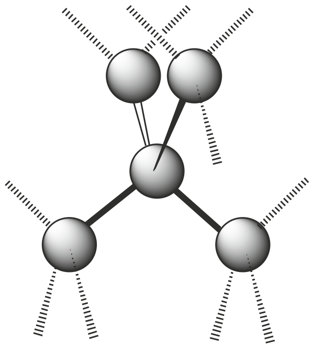
2 aantal protonen: 110
aantal neutronen: 159
atoomnummer: 110
Bij een fusie gaan de kernen samen; het aantal protonen wordt dus opgeteld en levert dan het atoomnummer van de nieuwe kern. Het aantal neutronen (massagetal min aantal protonen) wordt met 1 verminderd, want er wordt een neutron vrijgemaakt.

Diamant

3 atoombinding (of: covalente binding)
Atoombindingen worden gevormd door gemeenschappelijke elektronenparen van niet-metaalatomen.

4 In diamant zijn de koolstofatomen tetraëdrisch gerangschikt, d.w.z. dat elk C atoom door vier andere C atomen is omringd (in richtingen met hoeken van 109,5°).

Ruimtelijke weergave:



5 *Noem drie van de andere mogelijke kristalstructuren:*
grafiet, lonsdaleïet, fullerenen, nanobuisjes, grafeen

Thallium

6 Thallium (atoomnummer 81) staat onder aluminium (atoomnummer 13) in het periodiek systeem. Je kunt dus thallium(III)ionen verwachten (net als Al^{3+}).

7 Een thallium(I)ion (met formule Tl^{+}) heeft twee elektronen meer dan een thallium(III)-ion (met formule Tl^{3+})

8 De zes cyanide-ionen hebben gezamenlijk een lading van 6–. De twee verschillende ijzerionen zijn Fe^{2+} en Fe^{3+}. Omdat deze allebei voorkomen, zal in het (neutrale) zout $TlFeFe(CN)_6$ de lading van het thalliumion 1+ bedragen (want +1 + 2 + 3 – 6 = 0).

Chloorfluorkoolwaterstoffen (CFK's)

9 vanderwaalsbindingen *of* molecuulbindingen
Alleen de zwakke vanderwaalskrachten tussen de moleculen onderling worden bij verdampen overwonnen.

Propaan als brandstof

10 1 mol C_3H_8 heeft een massa van $3 \cdot 12{,}01 + 8 \cdot 1{,}008 = 44{,}09$ g (Binas 99).
Gegeven is dat 1,00 L C_3H_8(l) bij 298 K een massa heeft van 493 g; dit komt overeen met $\frac{493 \text{ g}}{44{,}09 \text{ g mol}^{-1}} = 11{,}18$ mol propaan.

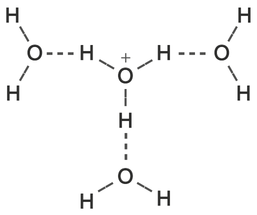
Bij 298 K heeft 1 mol gas een volume van $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3 = 24,5 dm^3 (Binas 7).
Bij de verdamping van 11,2 mol C_3H_8 wordt het volume van de damp dus $11{,}18 \cdot 24{,}5$ dm^3 = 274 dm^3 (3 significante cijfers).

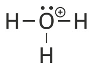
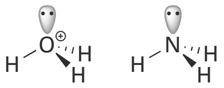
Lichaamswater

11 *Er zijn twee methodes voor de berekening:*
- *via het aantal mol watermoleculen in 1 L water*

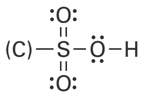
1 L water weegt 998 gram. 1 mol water weegt 18,015 g (Binas 98). 1 L water bevat dus $\frac{998 \text{ g}}{18{,}015 \text{ g mol}^{-1}} = 55{,}4$ mol H_2O. Het aantal H atomen hierin is 110,8 mol ⇒ het aantal D atomen is $0{,}015 \cdot 10^{-2} \cdot 110{,}8 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol. Eén molecuul HDO bevat slechts één D atoom ⇒ het aantal mol HDO moleculen in 1 L water, de concentratie van HDO, is eveneens gelijk aan 0,017 mol L^{-1}.
- *via het totale aantal mol waterstofatomen in 1 L water*

De massa van 1 mol H_2O is $2 \cdot 1{,}0078 + 16{,}00 = 18{,}02$ g (Binas 98).
De massa van 1 mol HDO is 1,0078 + 2,0141 + 16,00 = 19,02 g.
Stel er is x mol H_2O en y mol HDO in 1 L water, dan geldt: $18{,}02x + 19{,}02y = 998$ g.
Het totale aantal mol H en D atomen in H_2O en HDO tezamen is $2x + 2y$.
Als D voor 0,015% voorkomt, geldt: $\frac{y}{2x + 2y} = 0{,}015 \cdot 10^{-2}$
Na eliminatie van x uit de twee vergelijkingen blijkt:
y (het aantal mol HDO in 1 L water) = 0,017 mol.

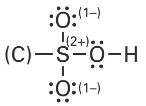
12


13 De lewisstructuur van H_3O^+ is: 
De vier elektronenparen rond O zullen elkaar maximaal afstoten en zo een tetraëdrische omringing geven. Daarbij vormen de drie O-H bindingen een driepoot.
De ruimtelijke structuur komt overeen met die van NH_3 dat dezelfde elektronenomringing heeft als H_3O^+:


Membraan

14


15 Een zwavelatoom bezit drie elektronenschillen (K, L en M). Bij covalentie 6 bewegen er 12 elektronen in de buitenste schil van S (zie onderdeel 14). De M-schil kan meer dan 8 elektronen bevatten. Zuurstofatomen hebben geen M-schil; de L-schil kan slechts 8 elektronen bevatten.
Voor het maximum aan elektronen in een schil geldt $2n^2$, waarbij n het nummer van de schil is, tellend vanaf de K-schil. De M-schil kan dus $2 \cdot 3^2 = 18$ elektronen bevatten.

16


17 Sulfonzuurgroepen bevatten OH groepen net als water. Daardoor zijn er waterstofbruggen mogelijk tussen sulfonzuurgroepen en water.

Gekooid transport van geneesmiddelen

18 *Mogelijke antwoorden:*
- Een deeltje ⊂1 bevat negatief geladen sulfonaatgroepen. Als een deeltje ⊂1 in water komt, zal er een binding gevormd worden tussen de positieve kant van een watermolecuul en een negatief geladen sulfonaatgroep (hydratatie).
- Een deeltje ⊂1 bevat positief geladen ijzerionen. Als een deeltje ⊂1 in water komt zal er een binding gevormd worden tussen de negatieve kant van een watermolecuul en een positief geladen ijzerion (hydratatie).

19 *Mogelijke antwoorden:*
- Cyclohexaanmoleculen zullen niet ontsnappen uit de kooi, omdat daarbij niet alleen de vanderwaalsbindingen met benzeenringen verbroken moeten worden, maar ook de sterkere H bruggen van water. Daar komt slechts een zwakke wisselwerking tussen water- en hexaanmoleculen voor terug.
- De binnenkant van de kooi bevat veel benzeenringen en is dus apolair. Cyclohexaanmoleculen zijn ook apolair. De vanderwaalsbindingen die cyclohexaanmoleculen in de kooi houden, zijn kennelijk sterker dan de vanderwaalsbindingen tussen water- en cyclohexaanmoleculen.

20 In de groep – $(CH_2)_2$ – hebben de C atomen omringingsgetal 4 en dus een tetraëdrische omringing. Wanneer je die groep in een ribbe-ion aanbrengt, liggen de stikstofatomen niet op één lijn. De groep – $(CH_2)_2$ – is dus niet bruikbaar.
De groep – $(CH)_2$ – heeft een dubbele binding tussen de C atomen die daardoor omringingsgetal 3 hebben. Groep X is dan een vlakke structuur met bindingshoeken van 120° rondom de C atomen. Wanneer je die groep in een ribbe-ion aanbrengt, liggen de stikstofatomen niet op één lijn. De groep – $(CH)_2$ – is dus niet bruikbaar.
De groep – C_2 – heeft een drievoudige binding tussen de C atomen die daardoor omringingsgetal 2 hebben. Groep X is dan een lineaire structuur. Wanneer je die groep in een ribbe-ion aanbrengt, liggen de stikstofatomen op één lijn.
De groep – C_2 – is dus bruikbaar.
Een uitleg met behulp van tekeningen van de drie verschillende ruimtelijke structuren is ook juist.

99,999999999% zuiver silicium

21 Silicium is met vier groepen altijd tetraëdrisch omringd. Zodra die groepen verschillen, zoals bij de bovenste drie siliciumverbindingen in de tabel, zal er altijd een netto-effect (dipool) overblijven van alle polaire bindingen. Er zullen dus dipool-dipoolbindingen optreden in drie van de vier siliciumverbindingen; alleen bij $SiCl_4$ ontbreken die.

22 Terwijl bij $SiCl_4$ dipool-dipoolbindingen ontbreken (zie onderdeel 21) heeft deze stof wel het hoogste kookpunt. Het is dus de vanderwaalsbinding (molecuulbinding) die de grootste bijdrage levert aan de hoogte van het kookpunt (want $SiCl_4$ heeft de hoogste molecuulmassa van de vier verbindingen).

23 *Voorbeeld van een juist antwoord:*
De roosteropbouw van het siliciumkristal kan worden verstoord doordat
- een booratoom (veel) kleiner is dan een siliciumatoom (atoomstralen van respectievelijk $88 \cdot 10^{-12}$ m en $117 \cdot 10^{-12}$ m);
- een booratoom covalentie 3 heeft en silicium covalentie 4 (zodat boor zich slechts met drie andere atomen wil omringen).

24 Een kleine waarde voor *K* betekent dat er relatief weinig van de verontreiniging terechtkomt in de vaste fase. Het element koper (Cu) heeft de laagste waarde voor *K*, dus hiervan wordt het grootste deel verwijderd met het Czochralski-proces.

25 De gegeven dichtheid van vast silicium is $2{,}2 \cdot 10^3$ kg m^{-3} = $2{,}2 \cdot 10^3$ g dm^{-3}.
1 'liter' vast silicium heeft dus een massa van $2{,}2 \cdot 10^3$ g. De massa van 1 mol silicium is 28,09 g (Binas 99) $\Rightarrow$ 1 'liter' vast silicium bevat $\frac{2{,}2 \cdot 10^3 \text{ g}}{28{,}09 \text{ g mol}^{-1}} = 78$ mol Si.

Indien slechts 1,0 deeltjes-ppb van boor aanwezig mag zijn ($1{,}0 \cdot 10^{-9}$ mol B per mol Si), dan is dat $78 \cdot 10^{-9}$ mol B voor 78 mol Si.

Voor het verdelingsevenwicht van boor geldt: $K = \frac{C_s}{C_l} = 8 \cdot 10^{-1} \Rightarrow C_s : C_l = 0{,}8 : 1$

De concentratie in de vloeibare fase (C_l) mag dus niet meer bedragen dan:

$\frac{1}{0{,}8} \cdot 78 \cdot 10^{-9}$ mol $= 1 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} (1 significant cijfer).

Legering van aluminium

26 De dikte van één laag oxide-ionen is gelijk aan tweemaal de ionstraal van O^{2-}.
In Binas 40A lees je af:
$r_{O^{2-}} = 146 \cdot 10^{-12}$ m $\Rightarrow$ de laagdikte is $2 \cdot 146 \cdot 10^{-12} = 292 \cdot 10^{-12}$ m $= 2{,}92 \cdot 10^{-10}$ m
De oxidelaag is 0,0001 mm of $1 \cdot 10^{-7}$ m dik (gegeven) $\Rightarrow$
het aantal lagen O^{2-} hierin bedraagt $\frac{1 \cdot 10^{-7}}{2{,}92 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^2$ (1 significant cijfer).

27 De atoommassa's van Al, Mg en Sn (Binas 99) bedragen respectievelijk:
26,98 u, 24,31 u en 118,7 u $\Rightarrow$ de massaverhouding in de legering is:
$m_{Al} : m_{Mg} : m_{Sn} = (4000 \cdot 26{,}98) : (200 \cdot 24{,}31) : (1 \cdot 118{,}7) = 909 : 41{,}0 : 1{,}00$
Het massapercentage aluminium in de legering bedraagt:
$\frac{m_{Al}}{m_{totaal}} \cdot 100\% = \frac{909}{909 + 41 + 1} \cdot 100\% = \frac{909}{951} \cdot 100\% = 95{,}6\%$

Zoetstof aspartaam

28 Door de aanwezigheid van de polaire N–H en O–H bindingen is aspartaam een polaire stof die bovendien waterstofbruggen kan vormen. Water is eveneens een polaire stof met waterstofbruggen. Door deze verwantschap zal aspartaam makkelijk in water kunnen oplossen ('soort zoekt soort').

29 Als een oplossing wordt verdund van 1,0 g tot 0,15 g per liter, dan moet het volume worden vergroot met een factor $\frac{1{,}0}{0{,}15} = 6{,}66$. De verdunde aspartaam-oplossing zal dus een volume krijgen van $6{,}66 \cdot 3{,}0$ mL = 20 mL. Er moet aan de voorraadoplossing van 3,0 mL dus nog 17 mL water worden toegevoegd (2 significante cijfers).

30 De massa van 1 mol aspartaam, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, bedraagt:
$14 \cdot 12{,}01 + 18 \cdot 1{,}008 + 2 \cdot 14{,}01 + 5 \cdot 16{,}00 = 294{,}3$ g (Binas 99)
De concentratie van 0,15 g aspartaam per liter is dus hetzelfde als
$\frac{0{,}15 \text{ g}}{294{,}3 \text{ g mol}^{-1}} = 5{,}10 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}. Een 0,10 M suikeroplossing smaakt even zoet als deze aspartaamoplossing $\Rightarrow$ aspartaam is $\frac{0{,}10}{5{,}10 \cdot 10^{-4}} = 2{,}0 \cdot 10^2$ maal zo zoet als suiker (2 significante cijfers).

2 Reacties en reactieomstandigheden

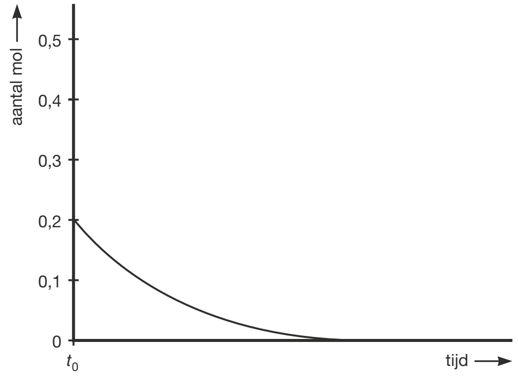
Gasreactie

Men verhit een mengsel van 0,40 mol stikstofmono-oxide en 0,20 mol waterstof tot 800 °C. Bij deze temperatuur kunnen stikstofmono-oxide en waterstof reageren tot stikstof en waterdamp.

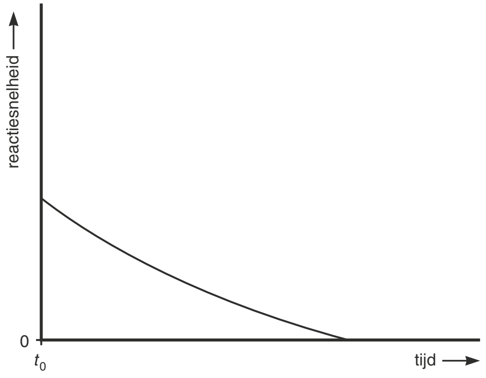
1 Geef de vergelijking voor deze reactie.

Op tijdstip t_1 is nog de helft van de oorspronkelijke hoeveelheid waterstof over.
2 Bereken de hoeveelheden van de andere stoffen die op dat moment aanwezig zijn.

figuur 1



figuur 2



Figuur 1 geeft aan hoe de hoeveelheid waterstof verandert als functie van de tijd.
Het tijdstip t_0 geeft het begin van de reactie aan.
3 Geef in figuur 1 het tijdstip t_1 aan.

4 Schets in figuur 1 ook hoe de hoeveelheden stikstofmono-oxide, stikstof en waterdamp gedurende de reactie veranderen.
Geef bij elke lijn duidelijk aan op welke stof zij betrekking heeft.

In figuur 2 wordt de reactiesnelheid als functie van de tijd weergegeven.
Onder reactiesnelheid wordt hier verstaan het aantal mol waterstof dat per tijdseenheid reageert.

5 Welke betekenis ken je toe aan het oppervlak van het gebied onder de kromme? Licht je antwoord toe.

6 Schets in figuur 2 het verloop van de reactiesnelheid als functie van de tijd voor het geval de proef, onder overigens gelijkblijvende omstandigheden, wordt uitgevoerd bij een hogere temperatuur. Licht de tekening toe.

©ThiemeMeulenhoff

Vermiljoenrood

Tot aan de 19e eeuw werd het rode pigment vermiljoen veel gebruikt in kunstschildersverven. Vermiljoen bestaat uit kwik(II)sulfide (HgS) en wordt in de natuur gevonden als het mineraal cinnaber. Rode partijen op schilderijen, waarvoor vermiljoen is gebruikt, kunnen onder invloed van licht langzaam verkleuren: er ontstaan zwarte en witte plekken. Dit degradatieproces is onomkeerbaar. Scheikundige Katrien Keune onderzocht de rode partijen in Rubens' schilderij 'Portret van een jonge vrouw' (dat waarschijnlijk uit 1606 dateert). In dit schilderij zijn de rode partijen verkleurd. Volgens Keune zorgt een kleine hoeveelheid chloride voor de verkleuringen. Door minuscule verfmonsters uit het schilderij te onderzoeken, kwam ze tot de conclusie dat de volgende drie stappen een rol spelen in het degradatieproces:

1 Kwik(II)sulfide reageert met aanwezige chloride-ionen tot kwik, sulfideionen en chlooratomen. De chlooratomen reageren vervolgens verder met de sulfide-ionen tot zwavel en chloride-ionen;
2 Kwik(II)sulfide reageert met chloride tot corderoit ($Hg_3S_2Cl_2$);
3 Corderoit ontleedt tot kwik, zwavel en kwik(I)chloride (Hg_2Cl_2), dat op zijn beurt ontleedt tot kwik en kwik(II)chloride.

De omzettingen genoemd bij stap 1 en 3 spelen zich af onder invloed van licht.
De zwarte kleur ontstaat volgens Keune, doordat zeer kleine bolletjes kwik zich hechten aan nog aanwezig kwik(II)sulfide. De witte kleur wordt veroorzaakt door de kwikchloriden.

7 Geef de bij stap 1 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.

8 Leg onder andere aan de hand van deze reactievergelijkingen uit of de conclusie mag worden getrokken, dat chloride-ionen als katalysator fungeren in deze omzetting.

In stap 2 ontstaat, behalve corderoit, één andere soort deeltjes.
9 Geef de vergelijking voor deze reactie.

10 Geef de bij stap 3 beschreven reacties in twee vergelijkingen weer.

©ThiemeMeulenhoff

Witte verf

Voor witte verf wordt vaak titaan(IV)oxide (TiO_2) als pigment gebruikt. Deze stof wordt bereid uit het erts ilmeniet. Ilmeniet is van oorsprong ijzer(II)titanaat, $FeTiO_3$.
In de loop van de tijd heeft echter een deel van het ijzer(II)titanaat met zuurstof uit de lucht gereageerd. Door deze reactie bestaat het erts behalve uit ijzer(II)titanaat ook uit ijzer(III)titanaat ($Fe_2(TiO_3)_3$) en ijzer(III)oxide (Fe_2O_3).

11 Leg uit waarin het massapercentage titaan het hoogst is: in zuiver ijzer(II)titanaat of in erts waarvan een deel van het ijzer(II)titanaat met zuurstof heeft gereageerd.

Bij de bereiding van titaan(IV)oxide laat men het erts eerst reageren met een zwavelzuuroplossing. Hierbij treden reacties op waarbij onder andere TiO_3^{2-} wordt omgezet tot TiO^{2+}. Door reactie met water wordt vervolgens TiO^{2+} omgezet tot TiO_2. Deze laatste reactie is geen redoxreactie.

12 Geef de vergelijking van de reactie van TiO^{2+} met water onder vorming van onder andere TiO_2.

Diamant

Diamant is een niet stabiele vorm van koolstof. Diamant kan door middel van een exotherme reactie overgaan in grafiet:

$C(s)_{diamant} \rightarrow C(s)_{grafiet}$

Bij verhitting van diamant in een stikstofatmosfeer tot een temperatuur boven 2000 K wordt diamant binnen korte tijd omgezet in grafiet. Bij kamertemperatuur blijkt diamant, ook na jaren, niet over te gaan in grafiet.

13 Schets van de omzetting van diamant in grafiet een energiediagram en geef aan de hand daarvan aan hoe het komt dat diamant bij kamertemperatuur niet wordt omgezet in grafiet.

Diamant wordt voor het grootste deel door mijnbouw gewonnen. Er zijn echter ook processen ontwikkeld om kunstmatig diamant te maken. Bij één van die processen wordt ethyn onvolledig verbrand; de reactieproducten, waaronder koolstof, worden in contact gebracht met een diamant. Door het neerslaan van koolstof op de diamant groeit deze aan. Het hele proces is als volgt weer te geven:

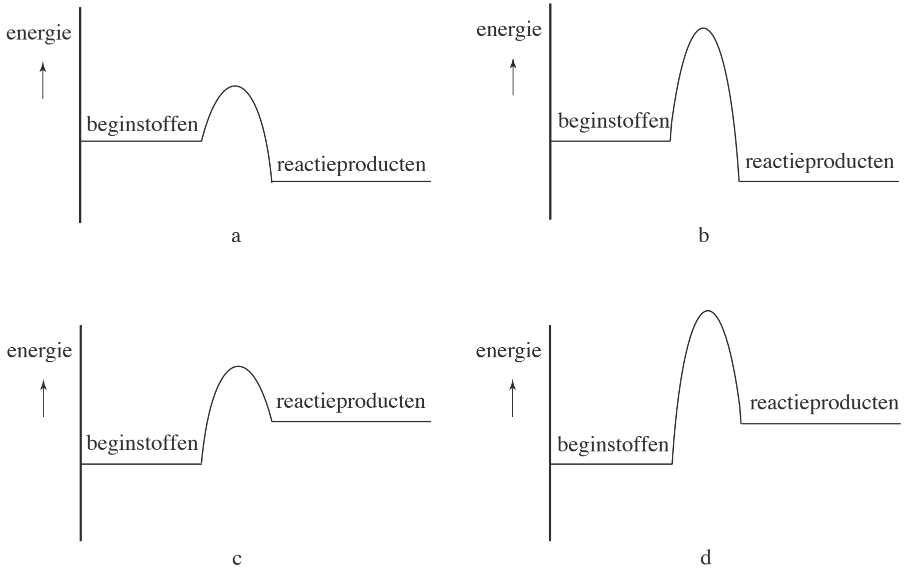
$2\ C_2H_2(g)\ +\ O_2(g)\ \rightarrow\ 4\ C(s)_{diamant}\ +\ 2\ H_2O(g)$

14 Bereken met behulp van Binas tabel 57A en tabel 57B de energieverandering ΔE van deze reactie in joule per mol $C(s)_{diamant}$ (T = 298 K, $p = p_0$).

15 Hoeveel liter C_2H_2 (T = 298 K en $p = p_0$) zou je ten minste nodig hebben om $1{,}00 \cdot 10^3$ g (kunstmatige) diamant te kunnen maken?

Stikstofbepaling

Het Australische bedrijf Multitrator heeft een methode ontwikkeld om met behulp van bleekwater het stikstofgehalte van een kunstmest te bepalen. Bij deze bepaling wordt een oplossing van de kunstmest getitreerd met verdund bleekwater. Tijdens de titratie, die in zwak basisch milieu wordt uitgevoerd, wordt ammoniak omgezet tot stikstof.
De reactie tussen bleekwater en ammoniak verloopt snel en is aflopend. Daarom kan deze reactie goed bij een titratie worden gebruikt. Dankzij het feit dat de reactie exotherm is, is het eindpunt van de titratie goed te bepalen.
Het verloop van een reactie kan met behulp van een energiediagram worden beschreven. Hierna zijn vier energiediagrammen (a, b, c en d) getekend.
In alle diagrammen heeft de verticale as dezelfde schaal. Twee van deze energiediagrammen zijn zeker onjuist voor de reactie tussen bleekwater en ammoniak.



16 Leg uit welke twee energiediagrammen zeker onjuist zijn voor het verloop van de reactie tussen bleekwater en ammoniak.

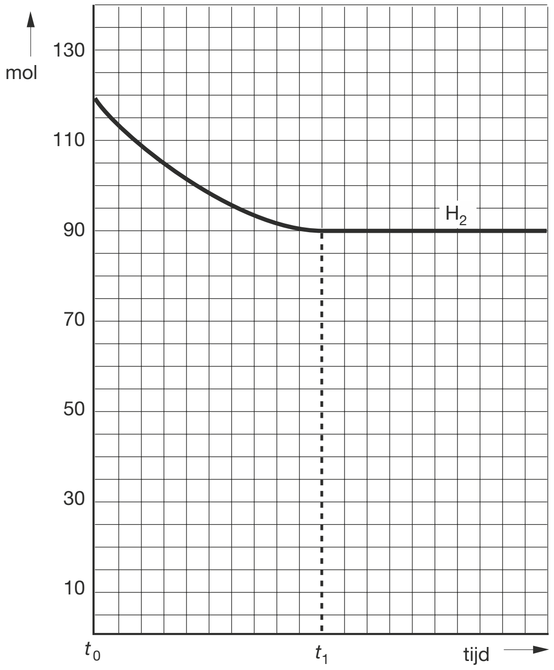
17 Welke van de overgebleven energiediagrammen geeft het verloop van de reactie tussen bleekwater en ammoniak het beste weer? Geef een verklaring voor je antwoord.

Ammoniakevenwicht

Op het tijdstip t_0 brengt men in een vat 40 mol stikstof en een hoeveelheid waterstof.
Op het tijdstip t_1 heeft zich het volgende evenwicht ingesteld:

$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$

In de onderstaande figuur is de hoeveelheid waterstof uitgezet tegen de tijd.



Vanaf t_1 loopt de lijn in het diagram horizontaal.

18 Volgt hieruit dat er vanaf t_1 geen reactie meer plaatsvindt? Licht het antwoord toe.

19 Bereken hoeveel mol stikstof op het tijdstip t_1 aanwezig is en schets in de figuur hoe de hoeveelheid stikstof verandert in de loop van de tijd.

20 Schets in de figuur ook hoe de hoeveelheid ammoniak verandert in de loop van de tijd.

Bij kamertemperatuur ligt het evenwicht vrijwel geheel aan de kant van ammoniak.
Bij hogere temperatuur is in het evenwichtsmengsel minder ammoniak aanwezig.
Toch werkt men bij de ammoniakfabricage met temperaturen tussen 400 °C en 500 °C.

21 Verklaar dit werken bij hoge temperatuur.

Het ammoniakevenwicht stelt zich pas in als er een geschikte katalysator aanwezig is.

22 Geef in de figuur aan hoe de afname van de hoeveelheid waterstof zou verlopen als er meer van de katalysator zou worden toegevoegd.

Methanol als brandstof

Methanol kan gebruikt worden als brandstof voor verbrandingsmotoren. Een nadeel van methanol in vergelijking met benzine is de lagere energiedichtheid.
Onder de energiedichtheid van een vloeibare brandstof verstaan we in deze opgave de energie die vrijkomt bij de volledige verbranding van 1 liter van die brandstof bij 298 K en $p = p_0$.
De energiedichtheid van methanol kan berekend worden met behulp van de dichtheid van methanol ($0{,}79 \cdot 10^3$ kg m^{-3} bij 298 K) en de verbrandingsenergie van methanol ($-7{,}3 \cdot 10^5$ J mol^{-1}). Onder de verbrandingsenergie van een stof verstaan we de energieverandering die optreedt bij volledige verbranding van 1 mol van die stof bij 298 K en $p = p_0$.

23 Bereken de energiedichtheid van methanol.

Uit methanol kan benzine gemaakt worden. Daartoe wordt methanol eerst omgezet in (gasvormig) methoxymethaan en waterdamp. Hierbij wordt methanoldamp van hoge druk en hoge temperatuur geleid in een reactor (reactievat) waarin zich een geschikte katalysator bevindt. In de reactor stelt zich het volgende gasevenwicht in:

$2\ CH_3-OH(g) \rightleftarrows CH_3-O-CH_3(g)\ +\ H_2O(g)$

Bij de uitvoering van deze reactie worden in de praktijk de volgende doelen nagestreefd:

I. Van het ingeleide methanol moet in de reactor een zo hoog mogelijk percentage omgezet worden in methoxymethaan en water.
II. De omzetting moet in een zo kort mogelijke tijd plaatsvinden.

24 Leg uit of de keuze van een hoge druk invloed heeft op het gestelde in doel I.

25 Leg uit of de keuze van een hoge druk invloed heeft op het gestelde in doel II.

Voor een optimaal verloop van deze omzetting is het noodzakelijk dat de eenmaal ingestelde temperatuur in de reactor constant wordt gehouden. Of de reactor daarbij gekoeld of verwarmd moet worden, hangt of van de energieverandering van de genoemde reactie naar rechts. Deze energieverandering kan berekend worden met behulp van gegevens uit de tabellen 57 en 59, waarbij aangenomen mag worden dat de waarden uit deze tabellen ook bij de heersende hoge temperatuur en druk gelden.

26 Bereken de energieverandering[1)] van deze reactie naar rechts per mol gevormd $CH_3-O-CH_3(g)$.

27 Leg uit of tijdens het optreden van deze reactie de reactor gekoeld of verwarmd moet worden.
Neem hierbij aan dat de gasstroom die de reactor in gaat, dezelfde temperatuur en druk heeft als de gasstroom die uit de reactor komt.

1) Bij de berekening moet de condensatie-energie van methanol worden meegenomen.

Dieselmotor

In een dieselmotor wordt dieselolie verbrand. In de cilinders van de motor wordt deze brandstof toegevoegd aan een overmaat lucht. Bij de temperatuur die in de cilinders heerst, verbrandt de dieselolie tot voornamelijk koolstofdioxide en water.
Daarnaast wordt bij deze temperatuur stikstofmonooxide gevormd. Deze reactie is endotherm. De vorming van stikstofmonooxide in de cilinders van de dieselmotor is een evenwichtsreactie:

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO$

Het gasmengsel waarin bovenvermeld evenwicht heerst, wordt langzaam afgekoeld.

28 Leg uit of de hoeveelheid NO afneemt of toeneemt wanneer dit gasmengsel wordt afgekoeld.

De temperatuur van het gasmengsel dat uit de uitlaat van een dieselmotor komt, is veel lager dan de temperatuur die in de cilinders heerst. Het gasmengsel dat de cilinders verlaat, wordt dus in korte tijd sterk afgekoeld. Tijdens deze snelle afkoeling neemt de hoeveelheid NO in het gasmengsel niet merkbaar af. Uit de uitlaat komt dus meer NO dan wanneer het gasmengsel uit de cilinders langzaam zou worden afgekoeld tot de temperatuur die buiten de cilinders heerst. Ook als het gasmengsel dat de cilinders heeft verlaten langere tijd bij deze lagere temperatuur bewaard blijft, verandert de hoeveelheid NO niet meer.

29 Verklaar waarom ook na langere tijd de hoeveelheid NO in het gasmengsel dat de cilinders heeft verlaten, niet meer verandert.

Het NO draagt onder meer bij aan smogvorming en het ontstaan van zure regen. Daarom is aan de uitstoot van NO een maximumgrens gesteld.
De NO uitstoot van dieselmotoren kan worden verminderd door een oplossing van ureum (CH_4ON_2) in het gasmengsel te spuiten dat de cilinders verlaat.
Een katalysator in het uitlaatsysteem zorgt ervoor dat reacties optreden tussen ureum, NO en nog een stof die in het gasmengsel aanwezig is dat vanuit de cilinders in de uitlaat komt.
Deze reacties kunnen worden weergegeven in één reactievergelijking. Als reactieproducten komen in deze reactievergelijking uitsluitend CO_2, N_2 en H_2O voor.
In deze vergelijking komen ureum en NO voor in de molverhouding CH_4ON_2 : NO = 1 : 2.

30 Geef deze reactievergelijking.

Een dieselmotor van een groot schip zonder voorziening waarmee de NO uitstoot wordt verminderd, produceert 53 kg NO per uur.
Deze scheepsmotor wordt uitgerust met de beschreven voorziening. Per seconde wordt 150 mL ureumoplossing (80 g ureum per L) ingespoten.

31 Bereken met hoeveel procent de NO uitstoot afneemt. Ga ervan uit dat alle ureum reageert volgens de reactie beschreven in onderdeel 30.

Heet

Voor het snijden van ijzeren voorwerpen zoals spoorrails worden snijbranders gebruikt. In een snijbrander wordt vrijwel altijd acetyleen (ethyn, C_2H_2) gebruikt in combinatie met zuivere zuurstof.
Met deze ethyn-zuurstofvlam kan een vlamtemperatuur van ruim boven het smeltpunt van ijzer worden bereikt.
Andere koolwaterstoffen zoals ethaan (C_2H_6) zijn onbruikbaar voor het snijden van ijzer door een te lage vlamtemperatuur.
De temperatuur die een vlam maximaal kan bereiken, hangt vooral af van twee factoren:

- de reactiewarmte van de verbranding van de brandstof;
- welke verbrandingsproducten ontstaan en in welke hoeveelheden.

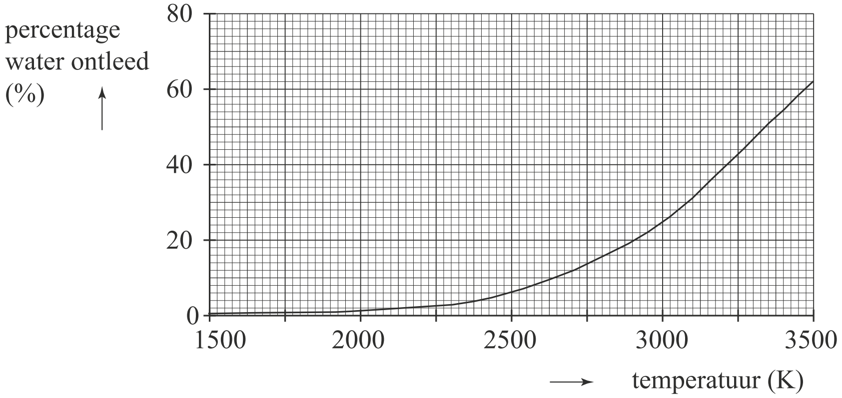
Als aangenomen wordt dat ethyn volledig verbrandt, ontstaan koolstofdioxide en waterdamp. Wanneer verlies van energie naar de omgeving wordt verwaarloosd, wordt de vrijkomende energie uitsluitend gebruikt om koolstofdioxide en waterdamp te verwarmen. Met behulp van de reactiewarmte van de verbranding (de verbrandingswarmte) van ethyn en de soortelijke warmtes van koolstofdioxide en water kan de temperatuurstijging van het gasmengsel berekend worden. Bij volledige verbranding van ethyn zou de maximale temperatuur van de vlam boven $7 \cdot 10^3$ K liggen.
De soortelijke warmte van een stof kan worden gedefinieerd als het aantal joule dat nodig is om 1 g stof 1 K in temperatuur te laten stijgen.

32 Laat met behulp van een berekening zien dat bij volledige verbranding van ethyn een temperatuurstijging van meer dan $7 \cdot 10^3$ K wordt bereikt.
Neem aan dat alle energie wordt gebruikt om de ontstane waterdamp en koolstofdioxide te verwarmen. Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:

- de verbrandingswarmte van ethyn waarbij water als waterdamp vrijkomt, bedraagt $-1{,}26 \cdot 10^6$ J mol^{-1};
- de soortelijke warmte van waterdamp bedraagt 2,8 J g^{-1} K^{-1};
- de soortelijke warmte van koolstofdioxidegas bedraagt 1,3 J g^{-1} K^{-1}.

De berekende waarde van de temperatuur van de ethyn-zuurstofvlam is veel hoger dan de temperatuur die in werkelijkheid gehaald wordt. De grote afwijking tussen de berekende en de gemeten vlamtemperatuur kan worden verklaard uit de chemische eigenschappen van onder andere waterdamp.

Als waterdamp wordt verhit, blijkt water namelijk te ontleden in waterstof en zuurstof. In onderstaand diagram is weergegeven welk percentage van de watermoleculen is ontleed afhankelijk van de temperatuur.



Tussen 2000 K en 3500 K is de ontleding van waterdamp een evenwicht.

33 Geef de evenwichtsvoorwaarde van dit evenwicht en leg met behulp van het diagram uit hoe de waarde van de evenwichtsconstante *K* verandert als de temperatuur stijgt.

Uit metingen blijkt dat bij de reactie van ethyn met zuurstof vooral koolstofmonoöxide en waterstof worden gevormd.

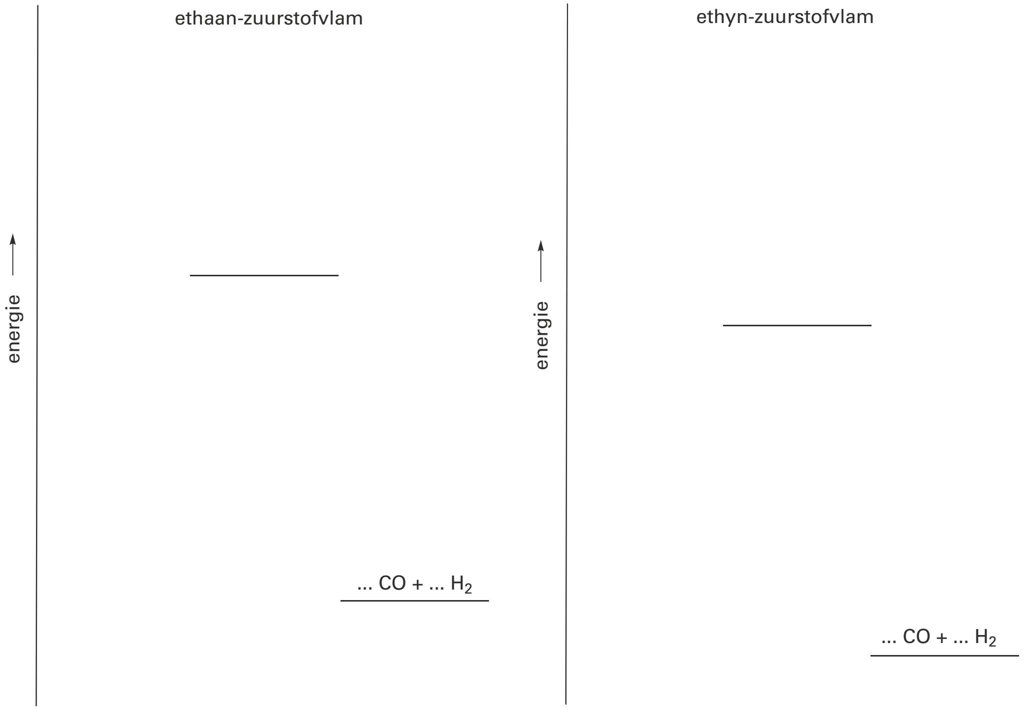
34 Bereken de reactiewarmte per mol ethyn van de reactie waarbij ethyn met zuurstof reageert tot koolstofmonoöxide en waterstof.
Gebruik Binas-tabel 57.

Op basis van de aanname dat de verbrandingsproducten van de ethyn-zuurstofvlam CO en H_2 zijn, kan worden berekend dat dan een temperatuurstijging van ruim $3 \cdot 10^3$ K bereikt wordt.
De temperatuurstijging die kan worden bereikt met een ethaan-zuurstofvlam, waarbij ook CO en H_2 ontstaan, is lager dan van de ethyn-zuurstofvlam.
Dit wordt onder andere veroorzaakt doordat bij de ethaan-zuurstofvlam meer mol gas moet worden verwarmd. Ook is de reactiewarmte lager.
In de bijlage zijn twee energiediagrammen weergegeven. Hierin zijn de energieniveaus van de niet-ontleedbare stoffen en de reactieproducten al aangegeven[1)].

35 Maak in de bijlage (op de volgende bladzijde) de energiediagrammen voor beide reacties af, zodat duidelijk wordt waarom de reactiewarmte van de ethaan-zuurstofvlam lager is dan die van de ethyn-zuurstofvlam.
Gebruik Binas-tabel 57B.
Geef in de diagrammen het volgende aan:
- de ontbrekende energieniveaus van de beginstoffen;
- de molecuulformules en coëfficiënten van de reacties.

1) Let op: Er staan dus geen energieniveaus van geactiveerde toestanden in deze bijlage.

bijlage bij vraag 35



Hints bij hoofdstuk 2

1 stikstofmono-oxide = NO
2 Er is dus 0,10 mol H_2 omgezet. In welke verhouding reageren de stoffen?
3 Zie het antwoord op vraag 2.
4 Gebruik antwoord 2 en bedenk het aantal mol van elke stof na afloop.
5 De reactiesnelheid is hier uitgedrukt in aantal mol H_2 per tijdseenheid.
6 Welk effect heeft een hogere temperatuur op de reactiesnelheid en hoe is dat zichtbaar in de grafiek?
7 Wanneer gaat het om ionen en wanneer gaat het om atomen?
8 Wat is een van de kenmerken van een katalysator?
9 Is het andere deeltje een molecuul of een ion?
10 Ontledingsreacties hebben maar één beginstof.
11 Er is zuurstof bijgekomen.
12 De ladingen aan weerszijden van de reactiepijl moeten gelijk zijn.
13 Wat weerhoudt diamant ervan om in grafiet over te gaan?
14 Ga uit van drie deelprocessen waarvan de energieverandering bekend is.
15 Dit is een molberekening waarbij het molair volume moet worden gebruikt.
16 De reactie is exotherm.
17 De reactie verloopt snel.
18 Waarom loopt de hoeveelheid H_2 niet naar nul?
19 De *afname* van het aantal mol N_2 is een derde van die van H_2.
20 De *toename* van het aantal mol NH_3 is twee derde van de *afname* van H_2.
21 Hoe lang wil je wachten op een gunstige evenwichtsligging?
22 De evenwichtssituatie wordt niet beïnvloed.
23 Reken zowel mol als liter om in gram of kilogram.
24 Heeft de druk hier invloed op de evenwichtsligging?
25 Heeft de druk invloed op de snelheid waarmee het evenwicht zich instelt?
26 Gebruik, naast vormings- en ontledingsenergie, ook condensatie-energie.
27 Beslis op grond van antwoord 26 of dit een exotherm of een endotherm proces is.
28 Hoe beïnvloedt de temperatuur beide reacties?
29 Kan de evenwichtsreactie nog verlopen?
30 De bedoelde stof in het gasmengsel is zuurstof.
31 Hoeveel gram NO kun je met de ureum binden?
32 Stel de reactievergelijking op en reken mol om in gram, uitgaande van 1 mol ethyn.
33 Wat gebeurt er met de hoeveelheid water als de temperatuur stijgt?
34 Je hebt maar met twee vormingswarmten te maken.
35 De vormingswarmten geven het verschil in energie met de niet-ontleedbare stoffen.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij hoofdstuk 2

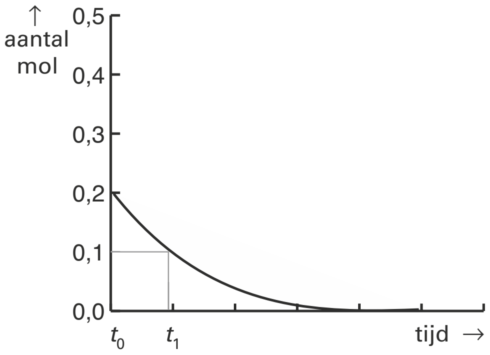
Gasreactie

1 $2\ NO + 2\ H_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$

2 Op het tijdstip t_1 is 0,1 mol H_2 omgezet en dus ook 0,1 mol NO (zie reactievergelijking). Gevormd zijn: 0,1 mol waterdamp en $\frac{0,1}{2}$ = 0,05 mol N_2.

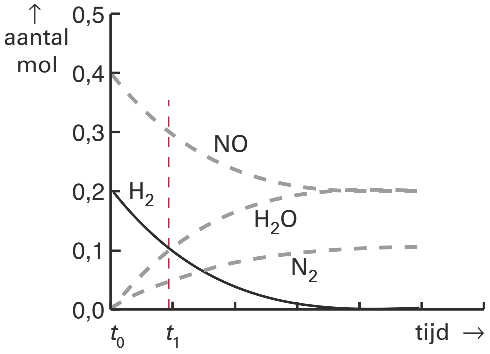
Dus op t_2 aanwezig: 0,3 mol NO, 0,1 mol H_2, 0,05 mol N_2 en 0,1 mol H_2O(g).

3



figuur 1

4



figuur 2

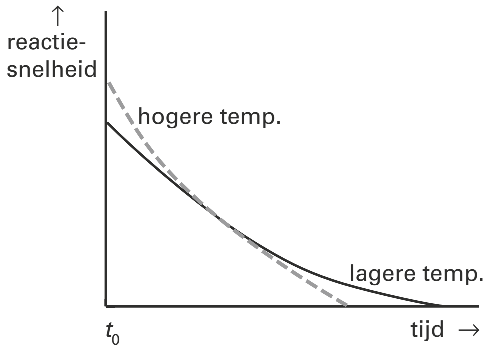
5 Het oppervlak beneden de kromme geeft de totale hoeveelheid H_2 weer die werd omgezet, dus 0,2 mol.

Het oppervlak beneden de kromme verkrijgt men door integratie: $\int_{t_0}^{t_{eind}} s_t\, dt$

Aangezien s_t hier gelijk is aan het aantal mol H_2 dat (op elk tijdstip t) per tijdseenheid verdwijnt, krijgt men bij vermenigvuldiging hiervan met 'dt' het totaal aantal mol H_2 dat in het tijdsinterval dt werd omgezet.

©ThiemeMeulenhoff

6



figuur 3

Bij hogere temperatuur zal de reactiesnelheid aanvankelijk groter zijn, maar sterker afnemen. Het oppervlak onder beide krommen moet gelijk zijn (komt bij beide overeen met 0,2 mol, zie onderdeel 19).

Vermiljoenrood

7 $HgS + 2\ Cl^- \rightarrow Hg + S^{2-} + 2\ Cl$
$S^{2-} + 2\ Cl \rightarrow S + 2\ Cl^-$

8 Bij de reacties in uitwerking 1 worden evenveel chloride-ionen gebruikt als er ontstaan. Het chloride reageert dus netto niet mee, dus het chloride is een katalysator.

9 $3\ HgS + 2\ Cl^- \rightarrow Hg_3S_2Cl_2 + S^{2-}$

10 $Hg_3S_2Cl_2 \rightarrow Hg + Hg_2Cl_2 + 2\ S$
$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg + HgCl_2$

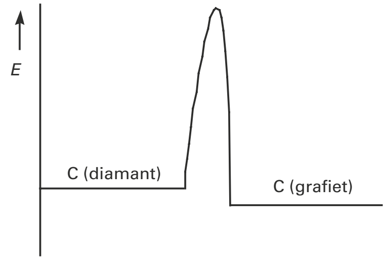
Witte verf

11 Door de reactie met zuurstof is er een massatoename van het erts. Bij een gelijkblijvende hoeveelheid titaan leidt dat tot een lager massapercentage aan titaan. Conclusie: zuiver ijzer(II)titanaat heeft het hoogste massapercentage titaan.
In ilmeniet geldt: de molverhouding van Ti en Fe = 1 : 1. Op elke 3 mol Ti zijn dus 3 mol Fe aanwezig. In ijzer(III)titanaat is op elke drie mol Ti 2 mol Fe aanwezig. De ontbrekende mol Fe heeft zich gebonden aan zuurstof (in Fe_2O_3).

12 $TiO^{2+} + 3\ H_2O \rightarrow TiO_2 + 2\ H_3O^+$ *of* $TiO^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 + 2\ H^+$

Diamant

13 Aangenomen mag worden dat de activeringsenergie erg hoog is voor deze reactie. Alleen bij zeer hoge temperaturen wordt er genoeg energie aan het kristalrooster toegevoegd om het diamantrooster te 'reorganiseren' tot dat van grafiet.



14 De energieverandering van de reactie $2\ C_2H_2(g) \rightarrow 4\ C(s)_{diamant} + 2\ H_2O(g)$ berekenen:
$\Delta E = \sum E_{\text{vorming producten}} - E_{\text{vorming beginstof}} = E_{\text{vorming diamant}} + E_{\text{vorming H2O(g)}} - E_{\text{vorming C2H2}} =$

$4 \cdot + 0{,}019 \cdot 10^5\ J + 2 \cdot -2{,}42 \cdot 10^5\ J - 2 \cdot -2{,}27 \cdot 10^5\ J = (+0{,}076 - 4{,}84 - 4{,}54) \cdot 10^5 = -9{,}30 \cdot 10^5\ J$

ΔE voor de reactie *per mol* diamant bedraagt $\frac{-9{,}30 \cdot 10^5\ J}{4} = -2{,}33 \cdot 10^5\ J$
(3 significante cijfers).
De gegeven reactie kan denkbeeldig worden opgesplitst in een aantal deelreacties:
- *ontleding van 2 mol $C_2H_2(g)$:* $2\ C_2H_2(g) \rightarrow 4\ C(s)_{grafiet} + 2\ H_2(g)$ $\Delta E_1 = -4{,}54 \cdot 10^5\ J$
- *vorming van 2 mol $H_2O(g)$:* $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)$ $\Delta E_2 = -4{,}84 \cdot 10^5\ J$
- *vorming van 4 mol diamant:* $4\ C(s)_{grafiet} \rightarrow 4\ C(s)_{diamant}$ $\Delta E_3 = +0{,}076 \cdot 10^5\ J$

Totale energie-effect bij (exotherme) vorming van 4 mol diamant is: $-9{,}30 \cdot 10^5\ J$

15 Omdat de massa van 1 mol C 12,01 g is (Binas 99) komt $1{,}00 \cdot 10^3$ g diamant overeen met $\frac{1{,}00 \cdot 10^3\ g}{12{,}01\ g\ mol^{-1}} = 83{,}26$ mol C.

Volgens de molverhouding (zie reactievergelijking in opgave) is hiervoor $\frac{83{,}26}{2} =$

41,63 mol C_2H_2 nodig. Het molair volume bij $T = 298$ K en $p = p_0$ is $2{,}45 \cdot 10^{-2}\ m^3\ mol^{-1}$ of $24{,}5\ L\ mol^{-1}$ (Binas 7) $\Rightarrow$ 41,63 mol C_2H_2 heeft een volume van $41{,}63\ mol \cdot 24{,}5\ L\ mol^{-1} = 1{,}02 \cdot 10^3$ L (3 significante cijfers).

Stikstofbepaling

16 Gegeven is dat de reactie tussen bleekwater en ammoniak exotherm is.
Er komt dus warmte (energie) vrij. De diagrammen c en d zijn dus zeker onjuist, want daar moet energie worden toegevoerd om de (endotherme) reactie te laten verlopen.

17 De reactie verloopt snel. Diagram a, met een lage activeringsenergie, geeft dat beter weer dan diagram b.

Ammoniakevenwicht

18 Er vindt zowel een heen- als een terugreactie plaats, maar in de evenwichtstoestand (vanaf tijdstip t_1) zijn de snelheden hiervan aan elkaar gelijk.
Daardoor blijven de hoeveelheden H_2, N_2 en NH_3 constant.

19 Zie diagram A: Begonnen wordt met 120 mol H_2. Tijdens evenwicht is er nog 90 mol H_2. Verbruikt is dus 30 mol H_2. Volgens de molverhouding in de reactievergelijking heeft 10 mol N_2 hiermee gereageerd en is er 20 mol NH_3 gevormd.
Op tijdstip t_1 is aanwezig 40 – 10 = 30 mol N_2.

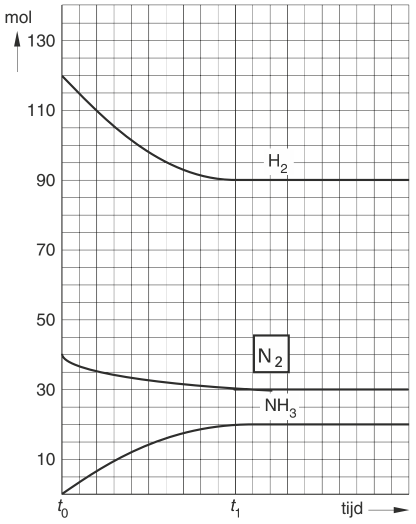


diagram A

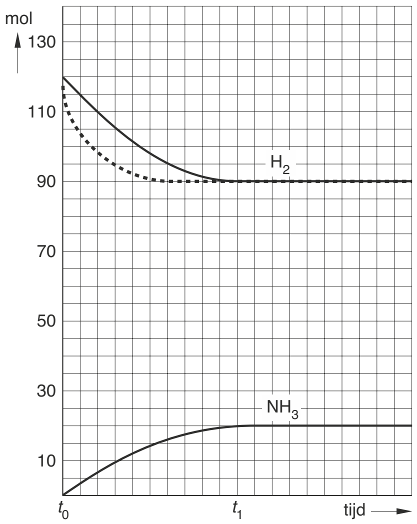


diagram B

20 De NH_3 hoeveelheid stijgt van 0 tot 20 mol (zie onderdeel 22 en diagram A).

21 De hoge temperatuur is nodig om een grotere reactiesnelheid te krijgen.
De instelling van het evenwicht wordt bij hoge temperatuur snel. Per keer kan maar weinig ammoniak worden afgescheiden, maar dat kan wel vaak $\Rightarrow$ *grotere opbrengst per uur.*

22 Zie diagram B (,,,,,,,, = afname van waterstof met *meer* katalysator).

Methanol als brandstof

23 1 m^3 methanol heeft een massa van $0{,}79 \cdot 10^3$ kg (gegeven) $\Rightarrow$ de massa van 1 dm^3 of 1 liter methanol is $0{,}79 \cdot 10^3$ gram.
Bij verbranding van 1 mol (= 32,042 g volgens Binas 98) methanol komt $7{,}3 \cdot 10^5$ J vrij (gegeven).
Volledige verbranding van 1 liter methanol zal daarom opleveren:
$$\frac{0{,}79 \cdot 10^3 \text{ g}}{32{,}042 \text{ g}} \cdot 7{,}3 \cdot 10^5 \text{ J} = 1{,}8 \cdot 10^7 \text{ J} \Rightarrow \text{energiedichtheid van methanol} = 1{,}8 \cdot 10^7 \text{ J L}^{-1}$$

24 Doel 1 wordt door hoge druk *niet* bereikt. Omdat hier evenveel gasvormige deeltjes links en rechts in de evenwichtsvergelijking voorkomen, heeft drukverandering geen invloed op de evenwichtsligging, dus ook niet op het percentage omgezette methanol.
Het bovenstaande kan theoretisch worden verklaard door twee evenwichtssituaties te vergelijken met druk p resp. 2p (en gelijke temperatuur).
Bij druk p heerst evenwicht, indien de reactiesnelheid naar rechts, $s_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [CH_3OH]^2$, *gelijk is aan die naar links,* $s_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [CH_3OCH_3] \cdot [H_2O]$.
Bij drukverhoging tot 2p worden alle concentraties tweemaal zo groot. Daardoor is de nieuwe reactiesnelheid naar rechts viermaal (2^2) *zo groot als daarvoor, dus* $4s_{\rightarrow}$.
De nieuwe reactiesnelheid naar links neemt ook met een factor vier ($2 \cdot 2$) *toe tot* $4s_{\leftarrow}$.
De beide snelheden nemen evenveel toe en zijn dus nog steeds aan elkaar gelijk $\Rightarrow$ *er is nog steeds dezelfde evenwichtsligging. Het enige verschil tussen beide evenwichtstoestanden is de hoeveelheid stof die per seconde wordt omgezet, maar dat geldt voor beide richtingen.*

25 Voor de *snelheid* van de omzetting is alleen de reactiesnelheid naar rechts van belang, omdat methanol de beginstof is. Bij hogere druk wordt de concentratie van methanol verhoogd en daarmee de botsingskans van de moleculen.
De evenwichtsinstelling wordt daardoor sneller bereikt. Hoge druk heeft dus *wel* invloed op het gestelde in doel 2.

26 De reactie naar rechts ($2\ CH_3OH(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g)$) kan opgesplitst worden in de volgende denkbeeldige ontledings- en vormingsreacties:

I	Ontleding van methanol:	$2\ CH_3OH(l) \rightarrow 2\ C(s) + 4\ H_2(g) + O_2(g)$
II	Vorming van methoxymethaan:	$2\ C(s) + \frac{1}{2}\ O_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g)$
III	Vorming van waterdamp:	$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$
Totaal:		$2\ CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + H_2O(g)$

Het energie-effect bij de ontleding van *gasvormig* methanol kan niet in Binas 57B worden afgelezen. Daarom moet aan de bovenstaande ontledings- en vormingsreacties I t/m III nog worden toegevoegd de condensatiereactie van methanol: $2\ CH_3OH(g) \rightarrow 2\ CH_3OH(l)$ …….. (IV)
Het energie-effect van de totale reactie naar rechts wordt nu verkregen door sommering van de energiebijdragen van de denkbeeldige deelreacties:
$\Delta E = \Delta E_I + \Delta E_{II} + \Delta E_{III} + \Delta E_{IV} = (4{,}78 - 1{,}84 - 2{,}42 - 0{,}74) \cdot 10^5 = -0{,}22 \cdot 10^5$ J
ΔE_I *en* ΔE_{IV} *zijn het dubbele van de tabelwaarden, omdat voor één mol* CH_3OCH_3 *twee mol* CH_3OH *nodig is.*

27 ΔE is negatief (zie onderdeel 26) $\Rightarrow$ exotherme reactie.
Om de temperatuur van de gasstroom constant te houden, moet de vrijkomende warmte worden afgevoerd; er moet dus worden gekoeld.

Dieselmotor

28 De vorming van NO uit de elementen is endotherm.
De endotherme reactie is sterker van de temperatuur afhankelijk dan de exotherme reactie (ontleding van NO). Bij temperatuurverlaging zal de reactie 'naar rechts' dus sterker afnemen dan de reactie 'naar links' en verschuift het evenwicht 'naar links' (de 'exotherme' kant). De hoeveelheid NO neemt dus af.

29 De reacties in het evenwicht verlopen bij de veel lagere temperatuur (vrijwel) niet meer. Er vindt dus geen omzetting van NO meer plaats (het evenwicht is 'vast-gevroren').

30 *Maak eerst de reactievergelijking zo veel mogelijk kloppend. Daarna wordt duidelijk welke stof je nog nodig hebt.*
$2\ CH_4ON_2 + 4\ NO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 4\ N_2 + 4\ H_2O$

31 De ureumoplossing bevat 80 g ureum per liter $\Rightarrow$ 150 mL (0,150 L) bevat $0{,}150 \cdot 80$ g = 12,0 g ureum. 1 mol ureum heeft een massa van $12{,}01 + 4 \cdot 1{,}008 + 16{,}00 + 2 \cdot 14{,}01$ = 60,06 g (Binas 99).
per seconde wordt ingespoten: $\frac{12{,}0\ \text{g}}{60{,}06\ \text{g mol}^{-1}} = 0{,}20$ mol ureum
Dit reageert (volgens onderdeel 30) met $2 \cdot 0{,}020$ mol = 0,040 mol NO.
1 mol NO heeft een massa van 30,006 g (Binas 98). Dus 0,40 mol NO heeft een massa van $0{,}40\ \text{mol} \cdot 30{,}006\ \text{g mol}^{-1} = 12{,}0$ g NO (per seconde).
Per uur (3600 s) wordt dus gebonden $3600 \cdot 12{,}0\ \text{g} = 4{,}32 \cdot 10^4\ \text{g} = 43{,}2$ kg NO $\Rightarrow$ de procentuele afname van de 53 kg NO uitstoot door toevoeging van de ureumoplossing is $\frac{43{,}2}{53} \cdot 100\% = 82\%$ (2 significante cijfers).

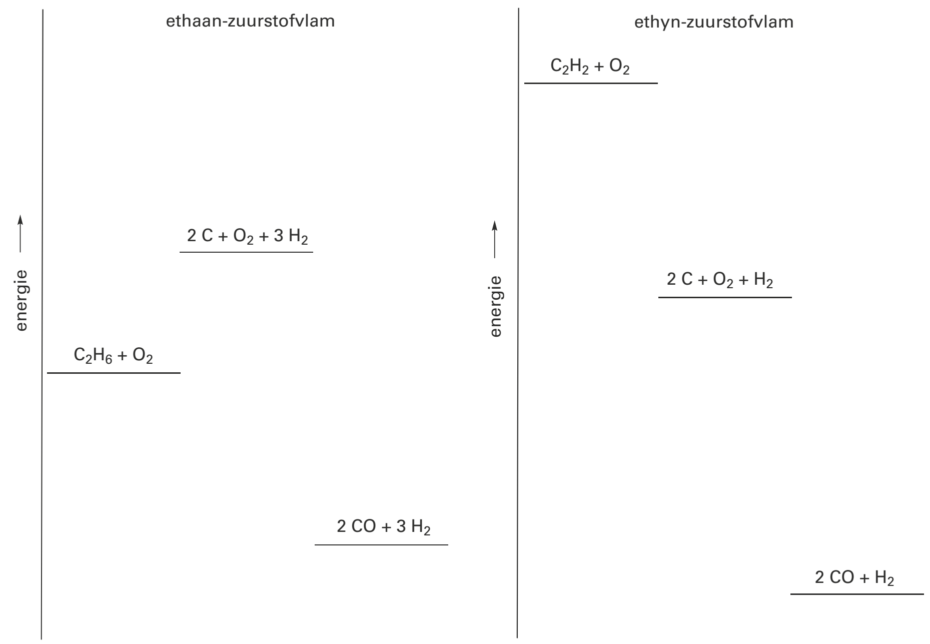
Heet

32 De verbranding van ethyn verloopt als volgt: $2\ C_2H_2 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 2\ H_2O$
De verbranding van 1 mol C_2H_2 geeft dus 2 mol CO_2 en 1 mol H_2O en levert daarbij $1{,}26 \cdot 10^6$ J aan energie (gegeven).
2 mol CO_2 heeft een massa van $2 \cdot 44{,}010$ g = 88,020 g en 1 mol H_2O heeft een massa van 18,015 g (Binas 98). Om dit mengsel een graad in temperatuur te laten stijgen is nodig aan energie: $88{,}020\ \text{g} \cdot 1{,}3\ \text{J g}^{-1} + 18{,}015\ \text{g} \cdot 2{,}8\ \text{J g}^{-1} = 114\ \text{J} + 50\ \text{J} = 164$ J
Met de gegeven verbrandingsenergie kan het mengsel van koolstofdioxide en water stijgen met $\frac{1{,}26 \cdot 10^6\ \text{J}}{164\ \text{J K}^{-1}} = 7{,}7 \cdot 10^3$ K. Dat is meer dan de temperatuurstijging van $7 \cdot 10^3$ K die in de opgave genoemd wordt.

33 Het evenwicht van de ontleding van waterdamp is: $2\ H_2O(g) \rightleftarrows 2\ H_2(g) + O_2(g)$
De bijbehorende evenwichtsvoorwaarde is: $K = \frac{[H_2(g)]^2 \cdot [O_2(g)]}{[H_2O(g)]^2}$
Uit het diagram lees je af dat bij hogere temperatuur er meer waterdamp ontleedt.
De concentratie van H_2O zal dus afnemen en die van H_2 en O_2 zal toenemen.
Dat betekent (zie boven) dat de evenwichtsconstante *K* toeneemt als de temperatuur stijgt.

34 De reactievergelijking luidt als volgt: $C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2\ CO + H_2$
reactiewarmte ΔE = vormingswarmte van 2 mol CO – vormingswarmte van 1 mol $C_2H_2 = 2 \cdot -1{,}105 \cdot 10^5\ \text{J} - 2{,}27 \cdot 10^5\ \text{J} = -4{,}48 \cdot 10^5$ J (per mol C_2H_2)
De vormingswarmten van de niet-ontleedbare stoffen O_2 en H_2 zijn per definitie 0.

35



Bij de vormings- en ontledingsenthalpieën wordt altijd gerekend t.o.v. de niet-ontleedbare stoffen waaruit de stoffen worden gevormd of waarin die stoffen uiteenvallen.
Uit de positieve waarde van de vormingsenthalpie van ethyn is af te leiden dat het begin-niveau van ethyn met zuurstof boven het niveau ligt van de niet-ontleedbare stoffen.

3 Zuur-basereacties

Zinkoxide

Het metaal zink is bedekt met een ondoordringbaar laagje zinkoxide dat normaal gesproken het onderliggende metaal beschermt. Maar in zure regen wordt dit laagje aangetast, waardoor het onvoldoende bescherming biedt.

1 Geef de vergelijking van de reactie die optreedt als het zinkoxide door de zure regen wordt aangetast. Neem aan dat in zure regen een sterk zuur is opgelost.

Ongeluk bij zinkmijn

Bij het winnen van zink uit zinkerts blijft 95% van het gedolven gesteente achter in de vorm van zuur slib. Bij een mijn in Spanje is de dijk van een meertje met dit slib doorgebroken, omdat het zure slib de dijk had aangetast, waardoor ernstige natuurschade is ontstaan.
Volgens deskundigen is de dambreuk ontstaan doordat onder de dijken mergel aanwezig is. Mergel bevat onder andere calciumcarbonaat. Het calciumcarbonaat reageerde met de grote hoeveelheid H^+ ionen uit het slib. De dam verloor door deze reactie zijn stabiliteit en brak door.

2 Geef de vergelijking van de reactie tussen het calciumcarbonaat in de mergel en de H^+ ionen waardoor de dambreuk is ontstaan. Neem aan dat het calciumcarbonaat met de H^+ ionen reageerde in de molverhouding 1 : 2.

3 Bereken hoeveel kg soda naar het meertje zou moeten worden vervoerd om het zuur te neutraliseren, uitgaande van de volgende veronderstellingen:
- 3 miljoen m^3 zuur slib moet in het meertje worden geneutraliseerd;
- 50 volumeprocent van het slib bestaat uit vaste, niet zure bestanddelen;
- de pH van de te neutraliseren vloeistof is 2,5;
- het natriumcarbonaat wordt aangevoerd in de vorm van soda ($Na_2CO_3.10H_2O$);
- natriumcarbonaat en H^+ ionen reageren in de molverhouding 1 : 2;
- de massa van een mol $Na_2CO_3.10H_2O$ is 286,2 g.

Bookkeeper®

Papier bestaat hoofdzakelijk uit cellulose. In papier is ook water aanwezig. Cellulose wordt door water langzaam gehydrolyseerd. H^+ ionen versnellen dit proces. Papier kan door de afbraak van cellulose uit elkaar vallen. Inktsoorten uit vroegere tijden bevatten vaak opgeloste ijzer(III)zouten. In het water dat in papier aanwezig is, zijn daarom gehydrateerde Fe^{3+} ionen, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, aanwezig. Deze gehydrateerde ionen gedragen zich als een zwak zuur (zie Binas 49). Daardoor treedt vooral op plaatsen waar een oude inktsoort op het papier aanwezig is, een versnelde afbraak van de cellulose op. Onder de inkt wordt de cellulose dikwijls zo sterk aangetast dat het papier er helemaal verdwijnt. De inkt vreet zich door het papier heen.
Dit verschijnsel staat bekend als inktvraat.

4 Geef de vergelijking van de reactie waarmee kan worden verklaard dat een oplossing die $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ionen bevat, zuur is.

©ThiemeMeulenhoff

Hoewel papier geen oplossing is, kent men aan papier toch een pH toe. De pH van papier wordt wereldwijd op dezelfde manier gemeten: 2,00 gram papier wordt in zeer kleine stukjes geknipt. Deze hoeveelheid materiaal wordt gedurende één uur geëxtraheerd met 100,0 mL gedestilleerd water. Na het verwijderen van de stukjes papier wordt direct de pH gemeten.
Met behulp van bovenstaande methode heeft men gemeten dat de pH van het papier van een bepaald boek 5,10 is. Het boek bevatte 250 gram papier.

5 Bereken hoeveel mmol H^+ aanwezig is in het papier van dat boek. Neem aan dat alle H^+ uit het papier is opgelost in de 100,0 mL water en dat alle H^+ in de oplossing afkomstig is van het papier.

Als het zuur in het papier met een base wordt geneutraliseerd voordat de inkt zich door het papier heeft gevreten, gaat het papier langer mee. Dit effect wordt nog versterkt wanneer op en in het papier een extra voorraad van die base wordt aangebracht. Men spreekt dan van een alkalische reserve.
Bij een moderne ontzuringsmethode van papier, de bookkeepermethode, gebruikt men magnesiumoxide. Bij deze methode wordt tevens het water uit het papier verwijderd.
De alkalische reserve wordt uitgedrukt als het massapercentage MgO in het papier. Het is de bedoeling dat papier dat met de bookkeepermethode is ontzuurd, na de behandeling minimaal een alkalische reserve van 0,60 massaprocent magnesiumoxide heeft. Van iedere partij ontzuurd papier wordt direct na de behandeling dit massapercentage bepaald. Het voorschrift van deze bepaling staat hieronder.

Weeg 1,0 g van het ontzuurde papier af.
Breng het over in een erlenmeyer en pipetteer hierbij 20,0 mL 0,100 M zoutzuur.
Zorg ervoor dat alle basische stoffen uit het papier hebben gereageerd.
Titreer daarna het overgebleven zoutzuur met 0,100 M natronloog.
Noteer het aantal mL toegevoegde natronloog.

Bij zo'n bepaling was voor de titratie van het overgebleven zoutzuur 16,7 mL natronloog nodig.

6 Ga door berekening na of in het ontzuurde papier inderdaad 0,60 massaprocent (of meer) aan magnesiumoxide aanwezig is.

Na enige tijd is een deel van het in het papier aanwezige MgO en $Mg(OH)_2$ door koolstofdioxide uit de lucht omgezet tot $MgCO_3$.

7 Leg uit of ten gevolge van deze omzettingen het aantal mmol H^+ dat in een bladzijde van een boek kan worden geneutraliseerd, minder wordt, gelijk blijft, of toeneemt.

©ThiemeMeulenhoff

Beton

Beton wordt gemaakt uit cement, water, zand en grind. Het cement gaat een reactie aan met water, waardoor onder andere calciumhydroxide ($Ca(OH)_2$) ontstaat.
Er ontstaat een hard materiaal. Door een overmaat aan water bevat beton ook met water gevulde poriën. De poriën in beton bevatten onder andere een verzadigde oplossing van calciumhydroxide.
Er stelt zich het volgende evenwicht in:

$Ca(OH)_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$ (evenwicht 1)

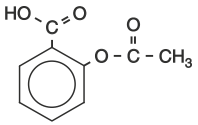
8 Bereken de pH van dit poriewater (T = 298 K). Neem aan dat alleen het opgeloste calciumhydroxide de pH bepaalt.
Gebruik Binas-tabel 46; de onder K_s gegeven waardes zijn de waardes voor de betreffende evenwichtsconstantes.

Beton wordt meestal voorzien van een wapening. Dat is een netwerk van ijzeren staven. Bij gewapend beton kunnen kleine scheuren in het materiaal al snel negatieve gevolgen hebben. Via deze kleine scheuren kan namelijk lucht binnendringen.
Uit lucht afkomstig CO_2 reageert met de oplossing van $Ca(OH)_2$ tot onder andere calciumcarbonaat. Deze vorming van calciumcarbonaat wordt carbonatatie genoemd.

9 Geef de reactievergelijking voor carbonatatie.

Bruistablet

Wanneer je hoofdpijn hebt, of last hebt van een ontsteking, kun je een aspirientje innemen.
Aspirientjes bevatten de stof acetylsalicylzuur. Hieronder is de structuurformule van acetylsalicylzuur weergegeven:



Een bruistablet bevat, behalve acetylsalicylzuur, onder meer natriumwaterstofcarbonaat ($NaHCO_3$). Als een bruistablet in water wordt gebracht, treedt een reactie op tussen het acetylsalicylzuur en het waterstofcarbonaat. Hierbij ontstaan onder andere de zuurrest van acetylsalicylzuur en koolstofdioxide. Het bruisen van het tablet wordt veroorzaakt doordat koolstofdioxide als gas uit de oplossing ontwijkt.
Een voorbeeld van een bruistablet is Aspro-bruis. Wanneer een Aspro-bruistablet in water wordt gebracht, is na afloop van de gasontwikkeling een oplossing ontstaan met pH = 5,00.
In deze oplossing zijn vrijwel alle acetylsalicylzuurmoleculen omgezet tot de zuurrestionen.

10 Bereken hoeveel procent van de acetylsalicylzuurmoleculen in deze oplossing is omgezet tot zuurrestionen. Gebruik hierbij voor acetylsalicylzuur de notatie HAz en voor het zuurrestion van acetylsalicylzuur de notatie Az^-. Gebruik voor K_z de waarde $3{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Acetylsalicylzuur is niet het enige zuur dat in bruistabletten voorkomt. Behalve acetylsalicylzuur bevatten Aspro-bruistabletten ook citroenzuur ($C_6H_8O_7$, molecuulmassa 192,1 u), dat met waterstofcarbonaat reageert onder vorming van koolstofdioxide.
Acetylsalicylzuur is een éénwaardig zuur en citroenzuur is een driewaardig zuur.
Wanneer de gasontwikkeling die optreedt nadat een Aspro-bruistablet in water is gebracht, is afgelopen, hebben echter niet alle citroenzuurmoleculen hun drie beschikbare H^+ ionen afgestaan.
Een Aspro-bruistablet bevat 500 mg acetylsalicylzuur, 865 mg citroenzuur en 851 mg natriumwaterstofcarbonaat.

11 Bereken hoeveel H^+ ionen een citroenzuurmolecuul gemiddeld heeft afgestaan als de gasontwikkeling die optreedt nadat een Aspro-bruistablet in water is gebracht, is afgelopen.
Ga er bij de berekening van uit dat al het acetylsalicylzuur en al het waterstofcarbonaat heeft gereageerd.

Conserveermiddel

Sorbinezuur (of trans,trans,hexa-2,4-dieenzuur) wordt als conserveermiddel aan bijvoorbeeld vruchtensappen toegevoegd. Sorbinezuur is een zwak éénwaardig zuur.
In waterig milieu stelt zich het volgende evenwicht in:

$C_5H_7COOH + H_2O \rightleftarrows C_5H_7COO^- + H_3O^+$

De conserverende werking van sorbinezuur wordt toegeschreven aan uitsluitend de ongeïoniseerde sorbinezuurmoleculen. Hoe groter de concentratie aan ongeïoniseerd sorbinezuur is, des te sterker is de conserverende werking.
Iemand voegt de maximaal toelaatbare hoeveelheid sorbinezuur toe aan 1 liter perziksap van pH = 3,5. Hij voegt ook een even grote hoeveelheid sorbinezuur toe aan 1 liter perziksap van pH = 4,0.

12 Leg uitgaande van het evenwicht van sorbinezuur in waterig milieu uit, in welk van de twee soorten perziksap de conserverende werking als gevolg van het toegevoegde sorbinezuur het sterkst zal zijn.

De K_z van sorbinezuur bedraagt $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (298 K).
Bij toevoeging van de maximaal toelaatbare hoeveelheid sorbinezuur aan vruchtensap is de werking als conserveermiddel nog juist voldoende als nog 10% van het toegevoegde sorbinezuur in ongeïoniseerde vorm aanwezig is.
De pH waarbij dat het geval is, noemt men de pH-grenswaarde.

13 Bereken de pH-grenswaarde van sorbinezuur (298 K).

Klare wijn

Wijn bevat meerdere zuren. Samen zijn deze van invloed op de smaak en op de pH van de wijn. Eén van die zuren is wijnsteenzuur.
Wijnsteenzuur is een tweewaardig zuur. Dat betekent dat een molecuul wijnsteenzuur twee H^+ ionen kan afsplitsen. Het negatieve ion dat ontstaat wanneer een molecuul wijnsteenzuur één H^+ heeft afgestaan, wordt waterstoftartraat genoemd.
Het negatieve ion dat ontstaat wanneer wijnsteenzuur twee H^+ ionen afsplitst, wordt tartraat genoemd. In het vervolg van deze opgave wordt wijnsteenzuur weergegeven met H_2T, waterstoftartraat met HT^- en tartraat met T^{2-}.
Wijn is soms troebel. Dit wordt vaak veroorzaakt doordat er slecht oplosbaar kalium-waterstoftartraat wordt gevormd. Het volgende heterogene evenwicht heeft zich dan ingesteld:

$KHT(s) \rightleftarrows K^+(aq) + HT^-(aq)$ (evenwicht 1)

Om te verhinderen dat wijn in de fles troebel wordt, wordt wijn eerst in een vat gedurende enkele dagen afgekoeld tot ongeveer 0 ºC. Bij die temperatuur slaat een groot deel van het kaliumwaterstoftartraat neer en blijft in het vat achter.
Daarna wordt de wijn in flessen overgebracht.
Wijnsteenzuur ioniseert in twee stappen:

$H_2T + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HT^-$ (evenwicht 2)
$HT^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + T^{2-}$ (evenwicht 3)

Tijdens het neerslaan van KHT dalen de concentraties van de deeltjes H_2T en T^{2-}.
14 Leg aan de hand van de evenwichten 2 en 3 uit dat de concentraties van H_2T en van T^{2-} dalen tijdens het neerslaan van KHT.

Voor evenwicht 2 geldt $K_{z,2} = 9{,}1\cdot10^{-4}$ en voor evenwicht 3 geldt $K_{z,3} = 4{,}3\cdot10^{-5}$ (298 K).
Met behulp van bovenvermelde zuurconstanten kan men berekenen dat bij pH = 3,70 de concentratie van wijnsteenzuur, $[H_2T]$, vrijwel gelijk is aan de concentratie van tartraat, $[T^{2-}]$.
15 Geef deze berekening.

Men heeft onderzocht of en zo ja hoe de pH van de wijn verandert ten gevolge van het neerslaan van kaliumwaterstoftartraat. Daarbij spelen de begin-pH van de wijn en de ionisatie-evenwichten van wijnsteenzuur een belangrijke rol.
In dit onderzoek heeft men een aantal experimenten uitgevoerd. In één van die experimenten was de begin-pH van de oplossing 3,70 en in een ander experiment was de begin-pH van de oplossing hoger dan 3,70.

Experiment 1
Bij kamertemperatuur werd in 25 mL water 1,0 gram natriumtartraat (Na_2T) opgelost.
Met 1,0 M zoutzuur werd de pH op een waarde van 3,70 gebracht.
De oplossing werd verwarmd tot ongeveer 40 °C. Daarna werd 1,0 gram kalium-chloride opgelost. Vervolgens liet men de oplossing gedurende 15 minuten afkoelen tot kamertemperatuur.
Tijdens het afkoelen werd om de 30 seconden de pH gemeten. Het bleek dat de pH vrijwel constant bleef (zie diagram 1).

Experiment 2
Dit experiment met de hogere begin-pH was verder gelijk aan het experiment bij pH = 3,70. In dit experiment bleek de pH gedurende het afkoelen te stijgen (zie diagram 2).

diagram 1

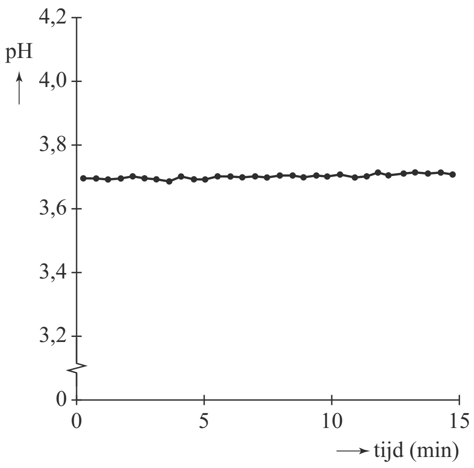
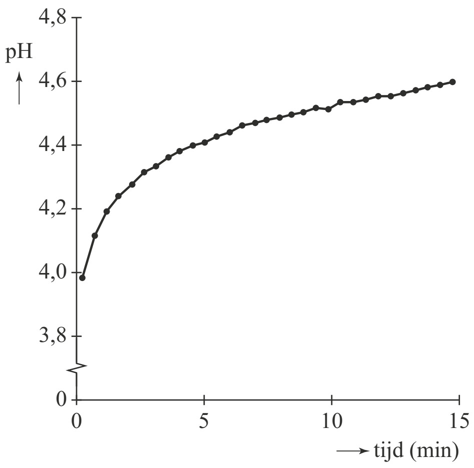


diagram 2



Bij deze proeven sloeg kaliumwaterstoftartraat neer. Hoe lager de temperatuur, hoe meer kaliumwaterstoftartraat neersloeg. Hierdoor dalen de concentraties van H_2T en T^{2-} in beide experimenten.

16 Leg met behulp van evenwichten 2 en 3 uit of de daling van de $[H_2T]$ in experiment 1 groter of kleiner is dan de daling van de $[T^{2-}]$ of dat de dalingen van deze concentraties aan elkaar gelijk zijn.
Neem aan dat de waarden van $K_{z,2}$ en $K_{z,3}$ en K_w niet veranderen bij beide experimenten.

17 Leg met behulp van evenwichten 2 en 3 uit of de daling van de $[H_2T]$ in experiment 2 groter of kleiner is dan de daling van de $[T^{2-}]$ of dat de dalingen van deze concentraties aan elkaar gelijk zijn.
Neem aan dat de waarden van $K_{z,2}$ en $K_{z,3}$ en K_w niet veranderen bij beide experimenten.

Bufferoplossing maken

Men lost 2,0 mol ammoniumchloride in water op tot 1,0 liter.

18 Hoeveel liter ammoniakgas van $p = p_0$ en $T = 298$ K moet men in deze oplossing inleiden om pH op 9,20 te brengen? Het molaire gasvolume vind je in Binas tabel 7.

Het is mogelijk met twee componenten in water verschillende buffermengsels te maken, die dezelfde pH-waarde hebben.

19 Waarom zal de bufferende werking groter zijn naarmate men de concentraties van de componenten die de buffer vormen groter neemt?

Een oplossing met pH = 9,20 is ook te verkrijgen met behulp van ammonia en zoutzuur. Men maakt daartoe 1,0 liter ammonia met daarin opgelost 2,0 mol NH_3. Daaraan wordt geconcentreerd zoutzuur toegevoegd.

20 Hoeveel mol HCl moet dit zoutzuur bevatten, om een buffer te krijgen met pH = 9,20?

Fosfaatbuffer

Waterstof kan door middel van elektrolyse gevormd worden uit water.
De materiaalkeuze voor de positieve elektrode (anode) vormt daarbij een lastig probleem.
In het vakblad ‘Science’ is een artikel verschenen over een onderzoek naar het gebruik van een speciaal elektrodemateriaal. De in het onderzoek gebruikte elektrodes bevatten aan het oppervlak een dunne laag van het materiaal indiumtinoxide ITO. Daarbij moet bij een goed bepaalde pH gewerkt worden. De onderzoekers maakten daarom een oplossing van kaliumfosfaat in water. Ze brachten de oplossing door toevoeging van nog één andere soort stof op pH = 7,00.
De fosfaationen worden hierbij geheel omgezet tot twee andere ionen.

21 Leg uit welke soort stof de onderzoekers hebben toegevoegd om de pH van de oplossing op 7,00 te brengen.

22 Ga met een berekening na van welke soort ionen, ontstaan uit de fosfaationen, de concentratie het grootst is bij pH = 7,00 (298 K).

Speeksel

Onder normale omstandigheden is de pH van speeksel ongeveer 7. Als de pH in de mond daalt tot een waarde die lager is dan 5,5 kan aantasting van het gebit optreden. Speeksel bevat een aantal buffers. Die buffers kunnen de daling van de pH binnen zekere grenzen houden. Daardoor wordt het gebit beschermd. De zogenoemde buffercapaciteit geeft aan hoe goed een buffer de daling van de pH kan beperken.
Bij de bepaling van de buffercapaciteit van speeksel wordt met zogenoemd ‘gestimuleerd speeksel’ gewerkt. Dat is speeksel dat ontstaat als op iets wordt gekauwd. Hieronder is een methode beschreven om de buffercapaciteit van ‘gestimuleerd speeksel’ te bepalen.

- de pH van het ‘gestimuleerde speeksel’ wordt gemeten;
- 1,0 mL speeksel wordt toegevoegd aan 3,0 mL 0,0050 M zoutzuur;
- het mengsel wordt 20 minuten geroerd om de ontstane CO_2 te verwijderen;
- de pH wordt gemeten.

23 Leg uit aan de hand van bovenstaande gegevens en het feit dat de pH van speeksel ongeveer 7 is, welk zuur-basekoppel in ieder geval in het ‘gestimuleerde speeksel’ aanwezig is.

24 Bereken in welke molverhouding dit zuur en zijn gekoppelde base in speeksel met pH = 6,80 voorkomen. Noteer de uitkomst van je berekening als volgt:

$$\frac{\text{aantal mol zuur}}{\text{aantal mol gekoppelde base}} = \frac{\dots}{1}$$

Bij een proefpersoon werd de buffercapaciteit van het speeksel onderzocht volgens deze methode. De begin-pH van zijn speeksel was 7,0. Na afloop van de bepaling was de pH van het mengsel 4,5.

25 Toon met behulp van een berekening aan dat het speeksel van deze proefpersoon inderdaad een bufferende werking bezit.

Hints bij hoofdstuk 3

1 Zinkoxide bevat de base.

2 Dit is een zuur-basereactie.

3 Bereken eerst het aantal mol H^+ uit de pH en het volume van de zure oplossing.

4 Gebruik Binas 49.

5 Bereken eerst het aantal mol H^+ uit de pH en het volume.

6 totaal aantal mol zoutzuur = 2x aantal mol MgO + aantal mol NaOH

7 Kan carbonaat ook H^+ binden?

8 Stel $[OH^-]$ is *x*. Hoe groot is dan $[Ca^{2+}]$?

9 Bijna alle stoffen zijn genoemd. Hoe geef je de oplossing van $Ca(OH)_2$ weer?

10 Schrijf de evenwichtsvoorwaarde op en vul hierin $[H_3O^+]$ in.

11 Natriumwaterstofcarbonaat reageert zowel met acetylsalicylzuur als met citroenzuur. Hoeveel (m)mol heeft met acetylsalicylzuur gereageerd?

12 Vergelijk de ligging van het evenwicht bij de verschillende pH-waarden.

13 Vul de verhouding $[C_5H_7COO^-] : [C_5H_7COOH]$ in in de evenwichtsvoorwaarde.

14 Tijdens het neerslaan van KHT verdwijnen er HT^- ionen uit de wijn.

15 Schrijf beide evenwichtsvoorwaarden op en vul de berekende $[H_3O^+]$ in.

16 Denk aan het antwoord op de vorige vraag.

17 Hoe beïnvloedt een hogere pH de evenwichten 2 en 3?

18 Gebruik de evenwichtsvoorwaarde van het zuur NH_4^+ (of van de base NH_3). Vul daarin $[NH_4^+]$ en $[H_3O^+]$ (of $[OH^-]$) in.

19 Wat is het essentiële kenmerk van een bufferoplossing?

20 Dezelfde pH, dus de zuur-baseverhouding moet weer gelijk worden aan die bij 18.

21 Wat weet je van het fosfaation? Gebruik Binas 49.

22 Kies een evenwicht waarin beide (fosfaatbevattende) ionen voorkomen. Stel de evenwichtsvoorwaarde op.

23 Een belangrijk gegeven is, dat CO_2 ontwijkt.

24 Gebruik Binas 49 en de evenwichtsvoorwaarde.

25 Bereken de pH na verdunnen van het zoutzuur door niet-gebufferde speeksel.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij hoofdstuk 3

Zinkoxide

1 $ZnO + 2\,H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 3\,H_2O$ *of* $ZnO + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$

Ongeluk bij zinkmijn

2 $CaCO_3 + 2\,H_3O^+ \rightarrow Ca^{2+} + 3\,H_2O + CO_2$

3 Voor de zure oplossing geldt: pH = 2,5 $\Rightarrow$ $[H^+] = 10^{-2,5}$ mol L^{-1} = $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.
De 3 miljoen m^3 zuur slib bevat $1,5 \cdot 10^6$ m^3 of $1,5 \cdot 10^9$ L zure oplossing $\Rightarrow$
deze oplossing bevat $1,5 \cdot 10^9$ L $\cdot$ $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} = $4,8 \cdot 10^6$ mol H^+.
Deze hoeveelheid H^+ reageert met soda in de molverhouding 2 : 1 dus met
$2,4 \cdot 10^6$ mol $Na_2CO_3.10\,H_2O$ = $2,4 \cdot 10^6$ mol $\cdot$ 286,2 g mol^{-1} = $6,9 \cdot 10^8$ g =
= $7 \cdot 10^5$ kg (1 significant cijfer door 1 decimaal in pH).

Bookkeeper

4 $Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$ *of*
$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightarrow Fe(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$
De reactievergelijkingen mogen ook als evenwichtsreactie worden geschreven.

5 pH = 5,10 $\Rightarrow$ $[H^+] = 10^{-5,10} = 7,9 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}
In 100 mL bevindt zich dus $7,9 \cdot 10^{-7}$ mol H^+, afkomstig uit 2,00 g papier $\Rightarrow$

$\Rightarrow$ in het boek (met 250 g papier) is aanwezig $\frac{250}{2,00} \cdot 7,9 \cdot 10^{-7} = 9,9 \cdot 10^{-2}$ mmol H^+.

(2 significante cijfers door de 2 decimalen in de pH)

6 20,0 mL zoutzuur van 0,100 M bevat 20,0 mL $\cdot$ 0,100 mmol mL^{-1} = 2,000 mmol H^+.
16,7 mL natronloog van 0,100 M bevat 16,7 mL $\cdot$ 0,100 mmol mL^{-1} = 1,670 mmol OH^-
$\Rightarrow$ 2,000 – 1,670 = 0,330 mmol H^+ heeft dus met het MgO gereageerd.
De molverhouding MgO : H^+ = 1 : 2. Er zat dus 0,165 mmol MgO in het papier.
De molaire massa van MgO is 40,305 mg $mmol^{-1}$ (Binas 98), dus in 1,0 gram papier
zat 0,165 mmol $\cdot$ 40,305 mg $mmol^{-1}$ = 6,65 mg = $6,65 \cdot 10^{-3}$ g MgO.

Het massapercentage MgO is $\frac{6,65 \cdot 10^{-3}}{1,0} \cdot 100\% = 0,67\%$; dit is groter dan 0,60%.

7 Het aantal mmol H^+ dat kan worden gebonden, blijft gelijk, want CO_3^{2-} is ook een base, die net als O^{2-} en 2 OH^- 2 mol H^+ kan binden.
CO_3^{2-} is wel een zwakkere base dan O^{2-} en OH^-, maar dat maakt voor de reactie niet uit.

©ThiemeMeulenhoff

Beton

8 Stel de onbekende concentratie van OH^- is x mol L^{-1} $\Rightarrow$ $[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}x$ mol L^{-1}
(zie reactievergelijking in de opgave) $\Rightarrow K_s = 5{,}0 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{2}x \cdot x^2 = \frac{1}{2}x^3 \Rightarrow$
$x^3 = 10{,}0 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = [OH^-] = \sqrt[3]{10{,}0 \cdot 10^{-6}} = 2{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}
pOH = –log $2{,}15 \cdot 10^{-2}$ = 1,67
Bij T = 298 K geldt pH + pOH = 14,00 (Binas 50A) $\Rightarrow$ pH = 14,00 – 1,67 = 12,33
(2 significante decimalen)

9 $Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) + CO_2(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$
Toestandsaanduidingen zijn niet verplicht.

Bruistablet

10 Het acetylsalicylzuur geeft een zuur-base-evenwicht: $HAz + H_2O \rightleftarrows Az^- + H_3O^+$
Evenwichtsvoorwaarde: $K_z = \frac{[Az^-][H_3O^+]}{[HAz]}$ met pH = 5,00 $\Rightarrow [H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$
$\frac{[Az^-]}{[HAz]} = \frac{K_z}{[H_3O^+]} = \frac{3{,}0 \cdot 10^{-4}}{1{,}0 \cdot 10^{-5}} = 30$ of $[Az^-] : [HAz] = 30 : 1 \Rightarrow$ het aandeel van Az^-
van het totaal is $\frac{30}{31}$. Dit komt overeen met $\frac{30}{31} \cdot 100\% = 97\%$ (2 sigificante cijfers).

11 De molaire massa van acetylsalicylzuur ($C_9H_8O_4$) bedraagt 180,2 mg $mmol^{-1}$
(zie bv. Binas 99). 500 mg acetylsalicylzuur is dus $\frac{500 \text{ mg}}{180{,}2 \text{ mg mol}^{-1}} = 2{,}77$ mmol.
Dit acetylsalicylzuur geeft 2,77 mmol H^+ af aan 2,77 mmol HCO_3^-
(want 1 mmol HCO_3^- kan 1 mmol H^+ binden).
De bruistablet bevat 851 mg natriumwaterstofcarbonaat of $\frac{851 \text{ mg}}{84{,}01 \text{ mg mmol}^{-1}}$ =
10,1 mmol.
Hiervan kan nog 10,1 mmol – 2,77 mmol = 7,3 mmol reageren (met evenveel H^+).
In de tablet zit 865 mg citroenzuur of $\frac{865 \text{ mg}}{192{,}1 \text{ mg mmol}^{-1}} = 4{,}50$ mmol citroenzuur.
4,50 mmol citroenzuur levert 7,3 mmol H^+ aan HCO_3^- (zie hierboven).
Dat is (gemiddeld) per molecuul: $\frac{7{,}3}{4{,}50} = 1{,}6\ H^+$ (2 significante cijfers).

Conserveermiddel

12 $C_5H_7COOH + H_2O \rightleftarrows C_5H_7COO^- + H_3O^+$
Bij pH = 3,5 is $[H_3O^+]$ groter dan bij pH = 4,0. Daardoor zal bij pH = 3,5 de reactie naar links belangrijker zijn, dus zal het evenwicht meer naar links liggen $\Rightarrow$
meer ongesplitst sorbinezuur $\Rightarrow$ betere conserverende werking in perziksap van pH = 3,5.

13 10% van het sorbinezuur is aanwezig in ongeïoniseerde vorm, 90% is dus wel
geïoniseerd $\Rightarrow \frac{[C_5H_7COO^-]}{[C_5H_7COOH]} = \frac{0{,}90}{0{,}10} = 9{,}0$. De evenwichtsvoorwaarde is:
$K_z = \frac{[C_5H_7COO^-][H_3O^+]}{[C_5H_7COOH]} = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow 9{,}0 \cdot [H_3O^+] = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$
$[H_3O^+] = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-5}}{9{,}0} = 1{,}67 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} $\Rightarrow$ pH = 5,78 (2 significante decimalen).

©ThiemeMeulenhoff

Klare wijn

14 Tijdens het neerslaan van KHT verdwijnen er HT^- ionen uit de wijn. Evenwicht 2 is daardoor verstoord en zal naar rechts verschuiven $\Rightarrow$ er komt minder H_2T.
Evenwicht 3 is ook verstoord door het verdwijnen van HT^- ionen uit de wijn.
Het evenwicht reageert in dit geval met een verschuiving naar links.
Daarbij daalt de concentratie van T^{2-} ionen.

15 pH = 3,70 $\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3{,}70} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}
Evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 2: $K_{z,2} = \frac{[H_3O^+][HT^-]}{[H_2T]} = 9{,}1 \cdot 10^{-4}$
Substitutie van $[H_3O^+]$ geeft: $\frac{[HT^-]}{[H_2T]} = \frac{9{,}1 \cdot 10^{-4}}{2{,}0 \cdot 10^{-4}} = 4{,}6 \Rightarrow \frac{[H_2T]}{[HT^-]} = \frac{1}{4{,}6} = 0{,}22$
Evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 3: $K_{z,3} = \frac{[H_3O^+][T^{2-}]}{[HT^-]} = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$
Substitutie van $[H_3O^+]$ geeft: $\frac{[T^{2-}]}{[HT^-]} = \frac{4{,}3 \cdot 10^{-5}}{2{,}0 \cdot 10^{-4}} = 0{,}22$
$[H_2T]$ en $[T^{2-}]$ zijn allebei ongeveer een vijfde van $[HT^-]$, dus $[H_2T]$ en $[T^{2-}]$ zijn aan elkaar gelijk (in 2 significante cijfers).

16 *Voorbeelden van een juist antwoord:*
- Bij de berekening die in uitwerking 15 is uitgevoerd, is de waarde van $[HT^-]$ niet van belang. Dus ook als $[HT^-]$ afneemt (bij pH = 3,70) zullen dezelfde verhoudingen tussen de concentraties blijven bestaan. $[H_2T]$ en $[T^{2-}]$ waren gelijk en zijn na daling nog steeds aan elkaar gelijk.
  Conclusie: Ook de dalingen van $[H_2T]$ en $[T^{2-}]$ zijn aan elkaar gelijk.
- Bij het neerslaan van KHT neemt $[HT^-]$ in beide evenwichten evenveel af. Omdat in experiment 1 de pH vrijwel constant blijft, zal door verschuiving van evenwicht 2 evenveel H_3O^+ worden gevormd, als in evenwicht 3 wordt weggenomen. Gelijktijdig zullen daarbij $[H_2T]$ en $[T^{2-}]$ in dezelfde mate dalen.

17 *Voorbeelden van een juist antwoord:*
- Een berekening zoals in uitwerking 15 leidt bij pH = 4,0 tot de volgende uitkomsten:
  $[H_2T] = 0{,}11[HT^-]$ en $[T^{2-}] = 0{,}43[HT^-] \Rightarrow \frac{[H_2T]}{[T^{2-}]} = 0{,}26$
  Bij een grotere pH dan 3,70 is $[H_2T]$ dus kleiner geworden dan $[T^{2-}]$. Dit geldt nog sterker bij grotere pH-waarden. Omdat de concentraties bij pH = 3,70 gelijk waren (zie uitwerking 15), zal $[H_2T]$ dus sterker zijn gedaald dan $[T^{2-}]$.
- In experiment 2 stijgt de pH, dus daalt $[H_3O^+]$. Tegelijkertijd daalt in evenwicht 2 ook $[HT^-]$ rechts van de pijl. In evenwicht 3 daalt $[HT^-]$ links van de pijl en $[H_3O^+]$ rechts van de pijl. Evenwicht 3 zal dus minder verschuiven dan evenwicht 2 $\Rightarrow$
  $[H_2T]$ (in evenwicht 2) daalt sterker dan $[T^{2-}]$ (in evenwicht 3).

Het tweede antwoord was bij het examen onderwerp van discussie. Het zou kunnen dat $[H_2T]$ wel procentueel sterker daalt dan $[T^{2-}]$ maar dat hoeft niet zo te zijn in absolute zin. Je mag uit het stijgen van de pH niet zondermeer concluderen dat er in verhouding meer komt van de base T^{2-}, want er verdwijnt veel van het zuur HT^- uit de oplossing en dat kan ook de reden zijn van het oplopen van de pH.

©ThiemeMeulenhoff

Bufferoplossing maken

18 In de oplossing bestaat het volgende evenwicht:
$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$
Gegeven is $[NH_4^+] = 2{,}0$ mol L^{-1}; pH = 9,20 $\Rightarrow$ $[H_3O^+] = 10^{-9{,}20} = 6{,}31 \cdot 10^{-10}$ mol L^{-1}

Concentraties invullen in $K_z = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$ levert:

$[NH_3] = \frac{2{,}0 \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-10}}{6{,}31 \cdot 10^{-10}} = 1{,}77$ mol L^{-1}

In 1 L moet dus 1,77 mol NH_3 worden ingeleid, dat komt overeen met 1,77 mol · 24,5 L mol^{-1} = 43 L ammoniakgas (2 significante cijfers).

19 Naarmate de concentratie van de componenten groter is kan een grotere hoeveelheid zuur of base worden geneutraliseerd zonder dat de pH veel zal veranderen.

20 Door HCl toe te voegen aan de ammonia ontstaan NH_4^+ ionen uit het opgeloste NH_3. Uit het antwoord op vraag 18 blijkt dat pH = 9,20 kan worden bereikt met een verhouding van NH_4^+ en NH_3 van 2,0 : 1,8. Het percentage NH_4^+ in het buffermengsel van NH_4^+ en NH_3 is dan $\frac{2{,}0}{2{,}0 + 1{,}8} \cdot 100\% = \frac{2{,}0}{3{,}8} \cdot 100\% = 53\%$.

Als 53% van de ammoniakmoleculen in het ammonia moet worden omgezet met HCl, moet er aanwezig zijn in het toegevoegde zoutzuur: 0,53 · 2,0 mol = 1,1 mol HCl.

Fosfaatbuffer

21 Het fosfaation is een zwakke base. Een oplossing met fosfaationen heeft dus een pH boven de 7,00. Je moet daarom een zuur toevoegen om de pH op 7,00 te brengen.

22 Als fosfaationen met zuur reageren, dan ontstaan er monowaterstoffosfaationen (HPO_4^{2-}) en diwaterstoffosfaationen ($H_2PO_4^-$). Beide ionen komen voor in de volgende evenwichtsreactie: $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

De evenwichtsvoorwaarde hiervan is: $K_z = 6{,}2 \cdot 10^{-8} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ (Binas 49)

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7{,}00}$ Als je dit invult in de evenwichtsvoorwaarde, dan staat er:

$6{,}2 \cdot 10^{-8} = \frac{10^{-7{,}00} \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Rightarrow \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{6{,}2 \cdot 10^{-8}}{10^{-7{,}00}} = 0{,}62$

Dit is kleiner dan 1 dus de noemer van de breuk is groter dan de teller. $[H_2PO_4^-]$ is dus groter dan $[HPO_4^{2-}]$
Je kunt dit ook met behulp van de baseconstante K_b van de base HPO_4^{2-} berekenen.

Speeksel

23 Uit het feit dat er CO_2 ontstaat, kun je afleiden dat er HCO_3^- ionen aanwezig moeten zijn geweest. Een mengsel van (opgelost) CO_2 en HCO_3^- kan bij pH = 7,0 bestaan (want pK_z van CO_2 = 6,35).
Een mengsel van HCO_3^- en CO_3^{2-} kan ook koolstofdioxide geven bij toevoeging van een sterk zuur, maar de pH van dat mengsel ligt eerder bij pH = 10 (pK_z van HCO_3^- is 10,33).

©ThiemeMeulenhoff

24 Bij het evenwicht $CO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$ hoort de evenwichtsvoorwaarde:
$K_z = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ (Binas 49) met pH = 6,80 $\Rightarrow$ $[H_3O^+] = 10^{-6{,}80} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$
Invullen geeft: $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{4{,}5 \cdot 10^{-7}}{1{,}58 \cdot 10^{-7}} \Rightarrow \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]} = \frac{1{,}58 \cdot 10^{-7}}{4{,}5 \cdot 10^{-7}} = \frac{0{,}35}{1}$

25 0,0050 molair HCl oplossing heeft pH = –log $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ = 2,30. Toevoeging van 3 mL van dit zoutzuur aan 1 mL ongebufferde speeksel van pH = 7,0 levert dezelfde pH als toevoeging aan 1 mL zuiver water met pH = 7,0. Door de verdunning zou $[H_3O^+]$ veranderen van $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} naar $\frac{3}{4} \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-3} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}.
De pH daalt dan van pH = 7,0 tot pH = –log $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol = 2,42 (of 2,43).
In werkelijkheid daalt de pH maar tot 4,5. Het speeksel bezit dus een bufferende werking.

©ThiemeMeulenhoff

4 Redoxreacties

Koperkies

Voor het maken van het metaal koper wordt vaak koperkies ($CuFeS_2$) gebruikt. De systematische naam van koperkies is koper(I)ijzer(III)sulfide. Bij dit proces vindt de volgende redoxreactie plaats:

$$CuFeS_2(s) + 4\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 5\ Fe^{2+}(aq) + 2\ S(s)$$

1 Leg uit welke van de deeltjes uit koperkies (de koperdeeltjes en/of de ijzerdeeltjes en/of de zwaveldeeltjes) bij deze reactie als reductor werken. Verwerk in de uitleg de ladingsverandering(en) van de deeltjes.

Chromiet

Het belangrijkste chroomerts is chromiet. De formule van chromiet kan als $Cr_2O_3.FeO$ worden aangegeven.
Om chromiet te kunnen gebruiken voor de bereiding van chroom moet het erts eerst zo bewerkt worden, dat een in water oplosbare chroomverbinding ontstaat. Daartoe wordt een mengsel van chromiet en natriumcarbonaat (Na_2CO_3) verhit in aanwezigheid van lucht.
Er treedt dan een redoxreactie op, waarbij natriumchromaat (Na_2CrO_4), ijzer(III)oxide (Fe_2O_3) en koolstofdioxide (CO_2) ontstaan.

2 Geef de vergelijking van deze reactie.

3 Leg aan de hand van bovenstaande gegevens uit welke van de deeltjes uit chromiet (de chroomdeeltjes en/of de zuurstofdeeltjes en/of de ijzerdeeltjes) bij deze reactie als reductor werken.

Kerkklokken

De klank van oude kerkklokken van brons is heel mooi, omdat het brons, behalve koper en tin ook lood bevat. Bij een bepaling van het kopergehalte van het brons wordt gebruik gemaakt van geconcentreerd salpeterzuur. Het is belangrijk te weten of de aanwezigheid van lood daarbij storend kan werken.

4 Leg met behulp van gegevens uit Binas tabel 48 uit dat lood in salpeterzuur wordt omgezet tot Pb^{2+} en dat het gevormde Pb^{2+} daarna niet verder wordt omgezet tot PbO_2. Neem aan dat bij de omstandigheden waarbij de bepaling wordt uitgevoerd, Binas tabel 48 gebruikt mag worden.

©ThiemeMeulenhoff

Verzuring door oxidatie

Sommige metaalertsen die aan het aardoppervlak blootgesteld worden aan zuurstof, kunnen aanleiding geven tot verzuring van het milieu. Dit geldt met name voor sulfiden, zoals pyriet (FeS_2).
Pyriet wordt door zuurstof uit de lucht en water omgezet tot een oplossing die, behalve H^+ ionen, ook Fe^{3+} ionen en SO_4^{2-} ionen bevat. Deze reactie is een redoxreactie.
De vergelijking van de halfreactie van FeS_2 is hieronder onvolledig weergegeven:

$$FeS_2 + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H^+$$

In deze vergelijking ontbreken de elektronen en er moeten nog coëfficiënten worden geplaatst.

5 Geef de volledige vergelijking van de halfreactie van FeS_2.

6 Leid met behulp van deze halfreactie en de halfreactie van zuurstof de totale reactievergelijking af van deze omzetting van pyriet door zuurstof en water.

Zwavelbrug

Cysteïne is een aminozuur. De vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteïne-eenheden is een redoxreactie. De vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug is hieronder schematisch en onvolledig weergegeven:

~ S–H + H–S ~ → ~ S–S ~

In deze vergelijking ontbreken onder andere de elektronen.

7 Geef de volledige vergelijking van de halfreactie voor de vorming van een zwavelbrug uit de SH groepen van twee cysteïne-eenheden. Gebruik de hierboven gegeven schematische weergave.

8 Leg uit of voor de vorming van de zwavelbruggen de SH groepen met een oxidator of met een reductor moeten reageren.

Zilver

Zilver komt voor in het erts argentiet, Ag_2S.
Bij de winning van zilver wordt het gesteente dat argentiet bevat, fijngemalen en gemengd met de natriumcyanide-oplossing. Er ontstaat een suspensie. Door deze suspensie wordt lucht geleid. Hierbij treedt de volgende reactie op:

$$2\ Ag_2S + 8\ CN^- + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Ag(CN)_2^- + 2\ S + 4\ OH^- \quad \text{(reactie 1)}$$

De suspensie wordt gefiltreerd. Het filtraat wordt met overmaat zinkpoeder geroerd. De volgende reactie treedt op:

$$2\ Ag(CN)_2^- + Zn \rightarrow 2\ Ag + Zn(CN)_4^{2-} \quad \text{(reactie 2)}$$

Aangenomen mag worden dat zowel in het deeltje $Ag(CN)_2^-$ als in het deeltje $Zn(CN)_4^{2-}$ cyanide-ionen voorkomen.

©ThiemeMeulenhoff

9 Leg mede aan de hand van formules van deeltjes in de vergelijkingen van reactie 1 en reactie 2, uit of het om redoxreacties gaat of niet.
Noteer je antwoord door in elk van onderstaande zinnen een keuze voor ‘wel’ of ‘niet’ te maken en de zinnen af te maken.
Reactie 1 is wel/niet een redoxreactie want …
Reactie 2 is wel/niet een redoxreactie want …

Het ontstane zilver wordt samen met de overmaat zinkpoeder door filtratie afgescheiden. Het residu is een mengsel van zilver en zink. Hieruit wordt het zink verwijderd door een oplossing van een zuur toe te voegen waarmee zink wel reageert en zilver niet. Verdund salpeterzuur is daarvoor niet geschikt.

10 Leg met behulp van gegevens uit Binas tabel 48 uit dat verdund salpeterzuur niet geschikt is om zink uit een mengsel van zilver en zink te verwijderen.

Goudwinning

Goud komt in de natuur samen met zilver voor in gesteenten, het zogenoemde gouderts. Uit dit erts wordt goud gewonnen. Aan een artikel uit *Het Digitale Archief III (cd-rom Natuur & Techniek, 1999)* over de winning van goud is de volgende tekst ontleend.

Bij het cyanideproces vermengt men fijngemalen gouderts met een natriumcyanide-oplossing. Het goud, evenals zilver, reageert met deze oplossing en zuurstof, volgens de reactievergelijking:

$2\ Au + O_2 + 4\ CN^- \rightarrow 2\ Au(CN)_2^- + 2\ OH^-$

De reactie verloopt volledig en snel naar rechts. In de praktijk roert men het ertsconcentraat in een natriumcyanide-oplossing waar lucht door borrelt. Als de edelmetalen zijn opgelost, filtreert men het gesteente af.

De reactievergelijking in deze tekst is fout. De correcte vergelijking kan worden afgeleid onder andere met behulp van het gegeven dat deze reactie een redoxreactie is. De vergelijking van de halfreactie van het goud is hieronder gedeeltelijk weergegeven:

$Au + CN^- \rightarrow Au(CN)_2^-$

De andere halfreactie is die van zuurstof in niet-zuur milieu.

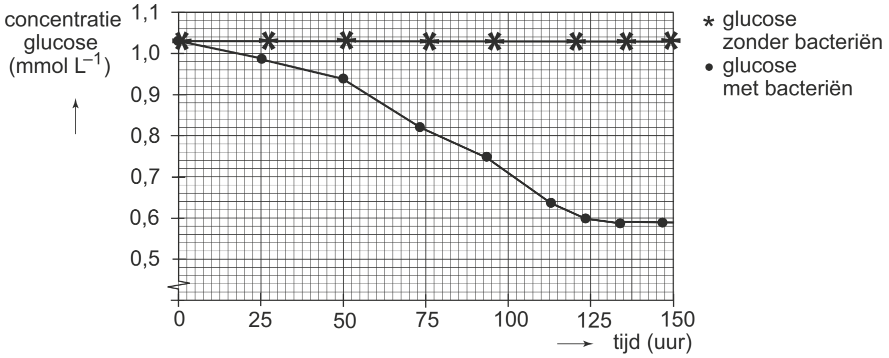
11 Maak de hierboven gegeven onvolledige vergelijking van de halfreactie van het goud af.

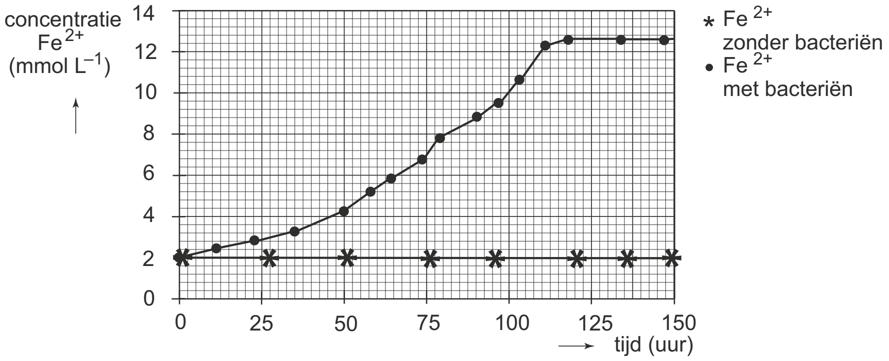
12 Leid met behulp van de vergelijkingen van de halfreacties de correcte vergelijking af van de reactie die wordt bedoeld in bovenstaande tekst.

©ThiemeMeulenhoff

Biobrandstofcel

De bacterie *Rhodoferax ferrireducens* leeft in anaëroob milieu (zuurstofloze omstandigheden). Voor zijn energievoorziening zet deze bacterie glucose om tot onder andere koolstofdioxide. Bij de omzetting van glucose tot koolstofdioxide is glucose reductor. Als oxidator in het anaërobe milieu treedt Fe^{3+} op, dat wordt omgezet tot Fe^{2+}. De reactie, en de functie van de bacteriën daarbij, is onderzocht. Daartoe werden proeven uitgevoerd waarbij glucose-oplossingen en oplossingen met Fe^{3+} werden samengevoegd zowel in aanwezigheid van de bacteriën als zonder bacteriën. Zonder bacteriën treedt geen reactie op.
De onderzoeksresultaten van een proef met bacteriën en een proef zonder bacteriën zijn verzameld in de onderstaande twee diagrammen.





Uit de diagrammen kan worden afgeleid dat per molecuul glucose bij de halfreactie voor de omzetting van glucose tot koolstofdioxide, 24 elektronen vrijkomen.

13 Leg dit uit met behulp van gegevens uit de diagrammen. Ga ervan uit dat de afname van de hoeveelheid glucose alleen wordt veroorzaakt door de reactie met Fe^{3+} en dat de toename van de hoeveelheid Fe^{2+} alleen wordt veroorzaakt door de reactie met glucose.

©ThiemeMeulenhoff

Men heeft onderzocht of de omzetting van glucose door *Rhodoferax ferrireducens* kan worden gebruikt in een elektrochemische cel om stroom op te wekken.
De elektrochemische cel bestaat uit twee halfcellen.
De ene halfcel van de elektrochemische cel bestaat uit een poreuze elektrode van grafiet die is geplaatst in een gebufferde glucose-oplossing. Op en rond de elektrode bevinden zich de bacteriën. Om te voorkomen dat zuurstof in de oplossing terechtkomt, wordt stikstofgas doorgeleid. De pH van de oplossing moet 6,90 zijn.
De elektronen die bij de omzetting van glucose vrijkomen, worden overgedragen aan de elektrode.
In de andere halfcel bevindt zich de oxidator. Dat is in de elektrochemische cel niet Fe^{3+}, maar zuurstof. Deze halfcel bestaat uit een elektrode, eveneens van grafiet, die is geplaatst in een bufferoplossing (ook pH = 6,90), waar lucht doorheen wordt geleid.
Als de twee elektroden worden verbonden, gaat een elektrische stroom lopen.
De zuurstof uit de lucht wordt daarbij omgezet volgens:

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

De ontstane elektrochemische cel wordt een biobrandstofcel genoemd.

14 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van glucose tot koolstofdioxide. Behalve de formules van de genoemde stoffen komen in de vergelijking nog e^-, H^+ en H_2O voor.

15 Leid de vergelijking af van de totale reactie waarop de stroomlevering door de biobrandstofcel berust.

De cel heeft gedurende een proefperiode van 600 uur een stroom geleverd van $0{,}20 \cdot 10^{-3}$ A (A is ampère; 1 ampère = 1 C s^{-1}). Van de omgezette glucose werd 83% gebruikt voor de stroomlevering.

16 Bereken hoeveel g glucose gedurende de 600 uur van de stroomlevering werd omgezet. Maak bij je berekening onder andere gebruik van het gegeven dat de lading van één mol elektronen gelijk is aan $9{,}65 \cdot 10^4$ C.

Lithiumbatterijen

Een pacemaker is een apparaat om het hart te ondersteunen en wordt vlak onder de huid van een patiënt geplaatst. Een belangrijk moment in de ontwikkeling van pacemakers was het gebruik van lithiumbatterijen.
De pacemaker en dus ook de batterij moet zo klein en zo licht mogelijk zijn.
Bij de keuze van een geschikt metaal voor de toepassing in een pacemaker, is de zogenoemde elektrochemische capaciteit van belang. Daarmee wordt in deze opgave bedoeld: de hoeveelheid lading die 1 gram van dat metaal kan genereren.

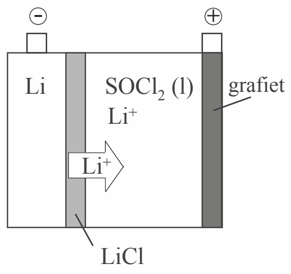
17 Laat met behulp van een berekening zien van welk metaal de elektrochemische capaciteit het grootst is: lithium of beryllium.

Mede vanwege de giftigheid van beryllium wordt deze stof niet in pacemakers toegepast. De toepassing van lithium in batterijen kent dat probleem niet.
Een lithiumbatterij heeft de volgende opbouw:

- een lithiumanode: lithium reageert tijdens stroomlevering als reductor; het is de negatieve pool van de batterij;
- een kathode: dit is een materiaal (of materialen) dat tijdens stroomlevering als oxidator reageert; dit is de positieve pool van de batterij;
- een elektrolyt: dit is (meestal) een oplossing die ionentransport in de batterij mogelijk maakt en de anode en kathode in de batterij van elkaar scheidt.

In batterijen wordt soms een waterige oplossing als elektrolyt gebruikt, maar een dergelijke oplossing is in een batterij met een lithiumanode niet bruikbaar, omdat dan een gevaarlijke situatie ontstaat.

18 Leg uit wat er zal gebeuren in een batterij met een lithiumanode als een waterige oplossing als elektrolyt wordt gebruikt en geef aan waarom dat gevaarlijk is.



De lithiumbatterijen die in omloop zijn, verschillen onder andere in het kathodemateriaal. Hiernaast is een batterij weergegeven met als kathode een grafietelektrode. Deze is geplaatst in een ruimte met daarin als elektrolyt de stof $LiAlCl_4$ opgelost in de vloeistof thionylchloride ($SOCl_2$).
Als in deze oplossing een anode van lithium wordt geplaatst, vormt zich een laagje vast lithiumchloride op het oppervlak van de anode. Dit laagje kan wel lithiumionen doorlaten, maar geen deeltjes $SOCl_2$.
Tijdens stroomlevering van een dergelijke lithiumbatterij worden aan de kathode thionylchloride en lithiumionen omgezet tot opgelost zwavel (S), opgelost zwaveldioxide en vast lithiumchloride.

19 Geef de vergelijking van de halfreactie die tijdens stroomlevering aan de kathode optreedt.

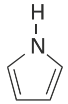
Als een pacemaker het hartritme continu ondersteunt, is de batterij eerder leeg dan wanneer de pacemaker maar af en toe in werking hoeft te komen. Voor plaatsing kan bepaald worden hoe lang de levensduur van een batterij is.
Hiervoor is alleen het volume van belang dat het lithium in de batterij inneemt.
Van het totale volume van een bepaalde lithiumbatterij wordt 0,435 cm^3 ingenomen door het lithium.

20 Bereken hoeveel jaren deze batterij gebruikt kan worden bij constante ondersteuning van het hartritme. Neem aan dat alle andere stoffen dan lithium in de batterij in overmaat aanwezig zijn. Maak bij de berekening gebruik van Binas tabel 7 en onder andere de volgende gegevens:

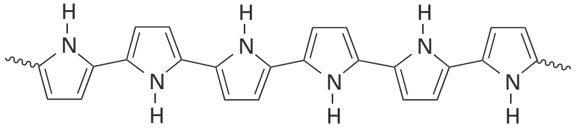
- de dichtheid van lithium bedraagt 0,534 g cm^{-3};
- de batterij levert een constante stroom van 10 μA (1 A = 1 C s^{-1});
- de batterij kan worden gebruikt tot het moment dat 80% van het anodemateriaal is opgebruikt.

Papieren batterij

Zweedse onderzoekers hebben een lichtgewicht oplaadbare batterij van papier ontwikkeld. Deze batterij is gebaseerd op een polymeer van pyrrol. De structuurformule van pyrrol is hiernaast weergegeven. Dit polymeer is gehecht aan cellulosevezels. De gevormde vezels kunnen worden gebruikt om een materiaal te bereiden dat lijkt op papier.


pyrrol

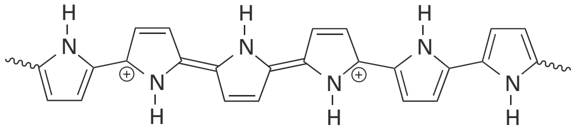
De bereiding van het polymeer verloopt in twee stappen, die in één proces achter elkaar verlopen.
Stap 1: pyrrol wordt opgelost in ethanol en in contact gebracht met een overmaat ijzer(III)chloride-oplossing, waarmee het reageert.
Er treedt een zogenoemde elektrochemische polymerisatiereactie op, waarbij onder andere polypyrrol (PPy) en ijzer(II)ionen ontstaan.


polypyrrol (PPy)

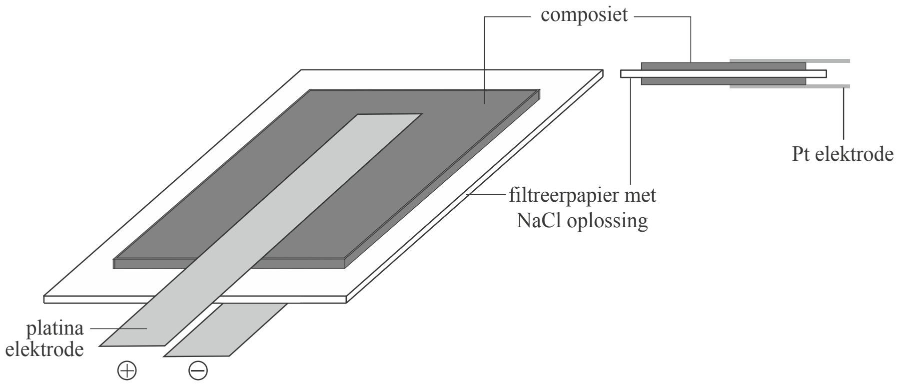
21 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de vorming van PPy uit pyrrol. Gebruik voor PPy de notatie $H–(C_4H_3N)_n–H$. In de vergelijking van deze halfreactie komt ook H^+ voor.

22 Geef de vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van ijzer(III)ionen in ijzer(II)ionen en geef de vergelijking van de totaalreactie.

Stap 2: het ontstane PPy reageert verder met de ijzer(III)chloride-oplossing. Hierbij staan PPy-moleculen elektronen af aan ijzer(III)-ionen. De PPy-moleculen worden hierdoor positief geladen, zoals hieronder is weergegeven. De aanwezige chloride-ionen compenseren de positieve lading van de PPy-moleculen.


positief geladen polypyrrol

De cellulose-PPy-vezels worden samengeperst tot platen. Het zo gevormde materiaal wordt in de rest van deze opgave aangeduid als composiet.
Zoals hieronder is weergegeven, wordt de papieren batterij samengesteld uit twee gelijke platen composiet, twee platina elektroden en filtreerpapier gedrenkt in een natriumchloride-oplossing. De batterij moet vóór gebruik opgeladen worden. Bij het opladen ontstaat een ladingsverschil tussen beide composietplaten doordat het aanvankelijk positief geladen PPy in één van de platen minder positief geladen wordt, terwijl het PPy in de andere plaat sterker positief geladen wordt.
Tijdens stroomlevering vinden de omgekeerde processen plaats.



23 Leg uit of tijdens stroomlevering de $Cl^–$ ionen in het filtreerpapier tussen de composietplaten in de richting van de positieve elektrode of in de richting van de negatieve elektrode zullen bewegen.

De papieren batterij is zeer snel oplaadbaar. De batterij heeft echter in vergelijking met de veelgebruikte lithiumbatterij maar een lage maximale spanning. De maximaal haalbare spanning van de papieren batterij is afhankelijk van de tijd dat het PPy reageert met de ijzer(III)chloride-oplossing.
Als de reactietijd kort is, is de hoeveelheid positieve ladingen in PPy-moleculen klein.
Als de reactietijd lang is, is het aantal positieve ladingen in PPy-moleculen groot.
Het aantal positieve ladingen dat kan ontstaan in PPy-moleculen kent een maximum.

24 Leg uit dat de batterij niet oplaadbaar is als de PPy-moleculen het maximaal aantal positieve ladingen hebben.

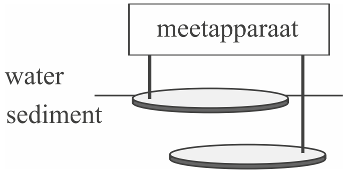
Het percentage van het maximaal aantal positieve ladingen is van belang om de maximaal haalbare spanning te kunnen bereiken. Daarom wordt de reactietijd zo gekozen dat het percentage positieve ladingen in PPy-moleculen een bepaalde waarde heeft.

25 Leg uit tot welk percentage van het maximaal aantal positieve ladingen de PPy-moleculen moeten reageren met de ijzer(III)chloride-oplossing, zodat de maximaal haalbare spanning van de batterij bereikt kan worden bij het opladen.

Modderstroom

Sedimentbrandstofcellen zijn elektrische cellen op de zeebodem. Ze maken gebruik van verschillen in concentraties van stoffen in de zeebodem. Ze voorzien apparaatjes van stroom, zoals meetapparatuur in internationale wateren. Een sedimentbrandstofcel bestaat uit twee met het meetapparaat verbonden elektroden. Eén elektrode bevindt zich in de bovenste laag van het sediment, de andere iets dieper. In figuur 1 is een sedimentbrandstofcel schematisch weergegeven.

figuur 1



Aan de bovenste elektrode reageert zuurstof met water volgens

$O_2 \; + \; 2\,H_2O \; + \; 4\,e^- \; \rightarrow \; 4\,OH^-$

Aan de onderste elektrode reageert waterstofsulfide (H_2S) in de bodem tot vast zwavel (S) en H^+.

26 Geef de vergelijking van de halfreactie van waterstofsulfide en geef de totaalvergelijking.

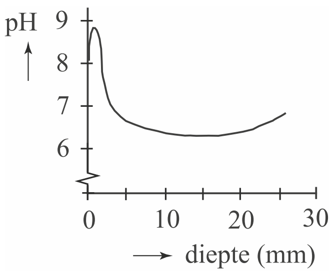
27 Bereken hoeveel gram waterstofsulfide moet worden omgezet om een sedimentbrandstofcel een jaar lang een stroom van 1,0 mA te laten leveren. Je mag er in deze berekening van uitgaan dat er voldoende zuurstof aanwezig is.
Gegeven: 1 A = 1 C s^{-1}. Maak gebruik van Binas-tabel 7.

Lars Peter Nielsen, een onderzoeker uit Denemarken, heeft bodemmonsters uit de haven van Aarhus onderzocht om de werking van de sedimentbrandstofcel beter te begrijpen. Hij ontdekte dat het bovenste deel van de bodem uit drie sedimentlagen bestaat. In de bovenste laag (ruim 1 cm dik) is veel zuurstof aanwezig. Hier bevinden zich geen zwavel of zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide. In de onderste laag is geen zuurstof aanwezig, maar bevinden zich wel zwavelverbindingen. In de middelste laag (1,2 à 1,9 cm dik) zijn veel organische verbindingen aanwezig die in een halfreactie met water reageren tot koolstofdioxide, waarbij H^+ ontstaat.

28 Geef de vergelijking van de halfreactie die in de middelste laag plaatsvindt. Geef de organische verbindingen weer met de algemene formule $(CH_2O)_n$.

Nielsen mat de pH op verschillende dieptes in het sediment. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in figuur 2.

figuur 2



Onder andere uit deze resultaten concludeerde hij dat de halfreacties van zuurstof en waterstofsulfide gescheiden van elkaar plaatsvinden, ook als er geen sedimentbrandstofcel in de sedimentlagen aanwezig is.

29 Leg uit waarom deze conclusie door de resultaten in figuur 2 ondersteund wordt.

Tussen de verschillende sedimentlagen bewegen ionen, afhankelijk van hun lading, naar boven of naar beneden.

30 Leg uit of de positieve ionen in het sediment naar boven of naar beneden bewegen.

Hints bij hoofdstuk 4

1 Bekijk niet alleen de ladingsverandering van S.

2 De coëfficiënt van $Cr_2O_3 . FeO$ moet 2× zo groot zijn als die van Fe_2O_3 en de coëfficiënt van Na_2CrO_4 moet weer 2× zo groot zijn als die van $Cr_2O_3 . FeO$.

3 Welke ladingsveranderingen treden op bij de genoemde atoomsoorten?

4 Wanneer reageren een reductor en een oxidator *niet* met elkaar?

5 Zowel de aantallen atomen (van elke soort) als de lading moet 'kloppen'.

6 Je kunt als oxidator zowel O_2 in neutraal als in zuur milieu gebruiken.

7 Rechts en links van de pijl moeten de atoomsoorten en de lading 'kloppen'.

8 Zijn de SH groepen zelf oxidator of reductor?

9 Ga na of er sprake is van ladingsoverdracht / ladingsverandering.

10 Waar staan in Binas 48 de ionen die karakteristiek zijn voor verdund HNO_3?

11 De aantallen van elke atoomsoort moeten kloppen, maar ook de lading.

12 Zoek de halfreactie van zuurstof (zonder H^+) op in Binas 48.

13 Begin met het tweede diagram, omdat daar de halfreactie bekend is.

14 Welke atoomsoort komt glucose tekort voor de omzetting in CO_2?

15 Gebruik Binas 48 en je antwoord op vraag 14.

16 Bereken eerst hoeveel mol glucose nodig is voor de stroomlevering.

17 Hoeveel mol elektronen kan 1 mol van elk van de metalen leveren?

18 Gebruik Binas 48.

19 De lading moet, door het plaatsen van de juiste hoeveelheid elektronen, links en rechts van de pijl nul worden.

20 1 mol lithium kan maximaal 1 mol elektronen afgeven.

21 Zet voor alle formules een coëfficiënt met *n* er in.

22 In de totaalvergelijking staat ook voor de ijzerionen een coëfficiënt met *n* er in.

23 Welke richting gaan de elektronen op?

24 Bij het opladen moet er een ladingsverschil tussen de platen ontstaan.

25 Je hoeft bij deze vraag niets te berekenen.

26 Je kunt Binas 48 gebruiken. Denk aan het vereenvoudigen van de totaalreactie.

27 Bepaal eerst hoeveel lading in een jaar wordt getransporteerd en bepaal daarna hoe het aantal mol H_2S samenhangt met deze lading.

28 Maak eerst de C atomen kloppend.

29 Bij de halfreacties ontstaan H^+ en OH^- ionen.

30 Ga bij je redenering uit van de situatie met een sedimentbrandstofcel.

Uitwerkingen bij hoofdstuk 4

Koperkies

1 De sulfide-ionen (S^{2-}) uit koperkies gaan over in atomaire zwavel (S) ⇒ zij staan elektronen af en werken dus als reductor. Hetzelfde geldt voor de koper(I)ionen die overgaan in koper(II)ionen.
De ijzer(III)ionen in beide stoffen treden op als oxidator, want zij gaan door opname van elektronen over in ijzer(II)ionen.

Chromiet

2 $4\ Cr_2O_3.FeO + 8\ Na_2CO_3 + 7\ O_2 \rightarrow 8\ Na_2CrO_4 + 2\ Fe_2O_3 + 8\ CO_2$
De coëfficiënten van Na_2CO_3 en Na_2CrO_4 zijn gelijk, omdat beide stoffen evenveel Na^+ bevatten; CO_2 heeft dezelfde coëfficiënt als Na_2CO_3 , omdat beide stoffen evenveel C bevatten. De coëfficiënt van $Cr_2O_3.FeO$ moet de helft bedragen van die van Na_2CrO_4 en de coëfficiënt van Fe_2O_3 weer de helft van die van $Cr_2O_3.FeO$.
De vergelijking wordt tenslotte kloppend gemaakt met O_2 moleculen (uit de lucht).

3 FeO gaat over in Fe_2O_3; daarbij verandert Fe^{2+} in Fe^{3+}. Fe^{2+} is hier dus reductor. Cr_2O_3 gaat over in CrO_4^{2-}. De Cr^{3+} ionen (in Cr_2O_3) gaan daarbij over in 'Cr ionen' waaraan de lading 6+ kan worden toegeschreven (CrO_4^{2-} wordt dan beschouwd als één Cr^{6+} ion en vier O^{2-} ionen). Ook Cr^{3+} staat elektronen af en treedt dus op als reductor.

Kerkklokken

4 Bij de omzetting van Pb^{2+} naar PbO_2 vindt een redoxreactie plaats waarbij Pb^{2+} de reductor is. Salpeterzuur in oplossing ($H^+ + NO_3^-$) is echter niet sterk genoeg om Pb^{2+} in PbO_2 (zelf een sterkere oxidator dan salpeterzuur) om te zetten.

Verzuring door oxidatie

5 *Eindig met het gelijkmaken van de lading voor en na de (half)reactie met elektronen.*
$FeS_2 + 8\ H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+ + 15\ e^-$

6 *Twee mogelijke oplossingen:*
halfreactie van reductor: $FeS_2 + 8\ H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+ + 15\ e^-$ 4x
halfreactie van oxidator: $O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$ 15x

opgeteld: $4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 60\ H^+ + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 8\ SO_4^{2-} + 64\ H^+$
reactievergelijking: $4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 8\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$
of
halfreactie van reductor: $FeS_2 + 8\ H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+ + 15\ e^-$ 4x
halfreactie van oxidator: $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$ 15x

opgeteld: $4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 62\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 8\ SO_4^{2-} + 64\ H^+ + 60\ OH^-$
Vereenvoudigen (reactie tussen 60 H^+ en 60 OH^- en wegstrepen van 60 H_2O) geeft als reactievergelijking: $4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 8\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$

Zwavelbrug

7

8 Bij de vorming van een zwavelbrug komen elektronen vrij (zie antwoord 7).
Je hebt dus een oxidator (elektronenacceptor) nodig om dat mogelijk te maken.

Zilver

9 Reactie 2 is wel een redoxreactie, want zuurstof gaat over van het (ongeladen) element naar gebonden zuurstof *en/of* want uit gebonden zwavel ontstaat het (ongeladen) element S. Er is dus overdracht van elektronen.
Reactie 3 is wel een redoxreactie, want zilverionen (in $Ag(CN)_2^{-}$) gaan over in het metaal Ag *en/of* want uit het metaal Zn ontstaan zinkionen (gebonden in $Zn(CN)^{4-}$).
Er is dus overdracht van elektronen.

10 Verdund salpeterzuur is een oxidator die zo sterk is, dat hij zowel zink als zilver kan oxideren, want alle redoxkoppels waarin NO_3^- en H^+ voorkomen (V = +0,96, 0,93 en 0,81 V) staan boven de redoxkoppels Zn^{2+}/Zn en Ag^+/Ag in Binas 48.

Goudwinning

11 $Au + 2\,CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + e^-$

12 *Maak het aantal elektronen gelijk:*

halfreactie van reductor:	$Au + 2\,CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + e^-$	. . . . . (4x)
halfreactie van oxidator:	$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$	. . . . . (1x)
opgeteld:	$4\,Au + 8\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Au(CN)_2^- + 4\,OH^-$	

Biobrandstofcel

13 Fe^{3+} treedt op als oxidator: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
Uit het tweede diagram is af te lezen dat (per liter) 10,6 mmol Fe^{2+} wordt gevormd en daarbij worden 10,6 mmol elektronen gebruikt (zie halfreactie).
Deze worden gevormd als 1,03 – 0,59 = 0,44 mmol glucose (per liter) wordt omgezet (zie eerste diagram).
Per mmol glucose komen dus $\frac{1{,}0}{0{,}44} \cdot 10{,}6 = 24$ mmol elektronen vrij en per molecuul glucose dus 24 elektronen.

14 $C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O \rightarrow 6\,CO_2 + 24\,H^+ + 24\,e^-$
Voor de vorming van CO_2 bevat glucose verhoudingsgewijs te weinig zuurstof. Hiervoor zijn watermoleculen nodig. De vergelijking is kloppend te maken met H^+ en e^- rechts van de pijl.
Controle: 24 elektronen worden genoemd in de opgave.

15

halfreactie van reductor (1×):	$C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O \rightarrow 6\,CO_2 + 24\,H^+ + 24\,e^-$
halfreactie van oxidator (6×):	$6\,O_2 + 24\,H^+ + 24\,e^- \rightarrow 12\,H_2O$
opgeteld:	$C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 6\,O_2 + 24\,H^+ \rightarrow 6\,CO_2 + 24\,H^+ + 12\,H_2O$
totaalreactie:	$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$

16 Totaal levert de cel in 600 uur (= $2{,}16 \cdot 10^6$ seconden) $2{,}16 \cdot 10^6\ s \cdot 0{,}20 \cdot 10^{-3}\ C\ s^{-1}$ = = 432 coulomb. 1 mol elektronen heeft een lading van $9{,}65 \cdot 10^4$ C (gegeven).
Het aantal mol e^- dat is geleverd, is dus $\frac{432}{9{,}65 \cdot 10^4} = 4{,}48 \cdot 10^{-3}$ mol.
Aantal mol glucose dat als reductor heeft gereageerd, is (volgens uitwerking 14):
$\frac{4{,}48 \cdot 10^{-3}\ mol}{24} = 1{,}87 \cdot 10^{-4}$ mol
Slechts 83% van de glucose (M = 180,16 g mol^{-1}) heeft stroom geleverd, dus totaal is omgezet: $\frac{100}{83} \cdot 1{,}87 \cdot 10^{-4}\ mol = 2{,}25 \cdot 10^{-4}$ mol, overeenkomend met:
$2{,}25 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot 180{,}16\ g\ mol^{-1} = 4{,}1 \cdot 10^{-2}$ g (2 significante cijfers).

Lithiumbatterijen

17 1 mol lithium kan 1 mol elektronen afgeven en 1 mol beryllium kan 2 mol elektronen afgeven. 1 g Li komt overeen met $\frac{1\ g}{6{,}941\ g\,mol^{-1}} = 0{,}144$ mol Li (Binas 99).
Dit komt overeen met 0,144 mol elektronen.
1 g Be komt overeen met $\frac{1\ g}{6{,}012\ g\,mol^{-1}} = 0{,}111$ mol Be (Binas 99). Dit komt overeen met $2 \cdot 0{,}111 = 0{,}222$ mol elektronen. Beryllium levert meer lading (elektronen) per gram en heeft dus een grotere elektrochemische capaciteit.
Als lithiumatomen één elektron afgeven dan hebben ze een edelgasomringing (een gevulde buitenste elektronenschil). Berylliumatomen moeten twee elektronen afgeven om edelgasomringing te krijgen.

18 Lithium en water reageren met elkaar (Binas 48). Daarbij ontstaat het explosieve gas waterstof. De batterij kan dus openscheuren / ontploffen.
Je mag ook antwoorden dat er door de reactie van water met lithium een sterke basische en dus bijtende oplossing van lithiumhydroxide ontstaat.

19 $2\,SOCl_2 + 4\,Li^+ + 4\,e^- \rightarrow S + SO_2 + 4\,LiCl$

20 1 cm^3 lithium heeft een massa van 0,534 g, dus de gebruikte 0,435 cm^3 lithium heeft een massa van 0,435 · 0,534 = 0,232 g.
Dit komt overeen met $\frac{0{,}232\ g}{6{,}941\ g\,mol^{-1}} = 3{,}34 \cdot 10^{-2}$ mol Li (Binas 99).

Als 80% hiervan heeft gereageerd, dan levert de batterij geen stroom meer.
Er heeft dan $\frac{80}{100} \cdot 3{,}34 \cdot 10^{-2} = 2{,}67 \cdot 10^{-2}$ mol Li gereageerd. Er ontstaat daarbij $2{,}67 \cdot 10^{-2}$ mol e^- ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). 1 mol e^- heeft een lading van $9{,}64853 \cdot 10^4$ C (Binas 7)
$\Rightarrow$ $2{,}67 \cdot 10^{-2}$ mol e^- heeft een lading van $2{,}67 \cdot 10^{-2} \cdot 9{,}64853 \cdot 10^4 = 2{,}58 \cdot 10^3$ C.
In 1 seconde levert de batterij $10 \cdot 10^{-6}$ C. Het leveren van $2{,}58 \cdot 10^3$ C duurt dus
$\frac{2{,}58 \cdot 10^3}{10 \cdot 10^{-6}} = 2{,}58 \cdot 10^8$ s. Dit is gelijk aan $\frac{2{,}58 \cdot 10^8}{365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} = 8{,}2$ jaar (2 significante cijfers).

Papieren batterij

21 $n\ C_4H_5N \rightarrow H–(C_4H_3N)_n–H + (2n–2)\ H^+ + (2n–2)\ e^–$

22 halfreactie van RED: $n\ C_4H_5N \rightarrow H–(C_4H_3N)_n–H + (2n–2)\ H^+ + (2n–2)\ e^–$
halfreactie van OX: $Fe^{3+} + e^– \rightarrow Fe^{2+}$ . . . . $(2n–2)\times$

opgeteld: $n\ C_4H_5N + (2n–2)\ Fe^{3+} \rightarrow H–(C_4H_3N)_n–H + (2n–2)\ H^+ + (2n–2)\ Fe^{2+}$

23 De elektronen zullen (door de draad) van de negatieve naar de positieve elektrode bewegen. Om het ladingsverschil dat zo ontstaat te compenseren, zullen de chloride-ionen (door de natriumchloride-oplossing) van de positieve naar de negatieve elektrode bewegen.
Tegelijkertijd zullen de natriumionen in de omgekeerde richting bewegen.

24 Als de PPy-moleculen het maximaal aantal positieve ladingen hebben dan is het niet mogelijk door het opladen één van beide platen meer positieve lading te geven. Er zal dus geen ladingsverschil kunnen optreden en de batterij zal daardoor geen stroom meer leveren.

25 De composiet moet zolang met de ijzer(III)chloride-oplossing reageren dat 50% van het maximaal aantal positieve ladingen op de PPy-moleculen gevormd wordt. De ene plaat zal dan bij opladen het maximaal aantal positieve ladingen verkrijgen, terwijl de andere plaat neutraal wordt.
Hierdoor wordt het maximaal haalbare potentiaalverschil bereikt.

Modderstroom

26 halfreactie van reductor (Binas 48): $H_2S \rightarrow S + 2\ H^+ + 2\ e^–$ . . . . . (2×)
halfreactie van oxidator (gegeven): $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^– \rightarrow 4\ OH^–$

opgeteld (geen vrije elektronen): $2\ H_2S + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ S + 4\ H^+ + 4\ OH^–$
vergelijking van redoxreactie: $2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ S + 2\ H_2O$
De reactievergelijking is te vereenvoudigen, want H^+ en $OH^–$ reageren tot water.

27 Een stroom van $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ C per seconde gedurende een jaar betekent een ladingstransport van $1{,}0 \cdot 10^{-3}\ C\ s^{-1} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60\ s = 3{,}15 \cdot 10^4$ C.
De lading van 1 mol elektronen is $9{,}64853 \cdot 10^4$ C (constante van Faraday, zie Binas 7).
Gedurende het jaar wordt dus $\frac{3{,}15 \cdot 10^4\ C}{9{,}64853 \cdot 10^4\ C\ mol^{-1}} = 0{,}326$ mol elektronen geleverd door de reductor H_2S.
Uit de vergelijking van de halfreactie (zie uitwerking 26) volgt dat er 0,163 mol H_2S (in de bodem) is omgezet.
1 mol H_2S heeft een massa van 34,081 g (Binas 98) $\Rightarrow$ 0,163 mol H_2S heeft een massa van $0{,}163 \cdot 34{,}081 = 5{,}6$ g (2 significante cijfers).

28 $(CH_2O)_n + n\ H_2O \rightarrow n\ CO_2 + 4n\ H^+ + 4n\ e^–$
Maak eerst C kloppend, vervolgens O en H en tenslotte de lading door rechts het juiste aantal elektronen te plaatsen.

29 *Mogelijke antwoorden:*
- De hoge pH in de bovenste laag (op geringe diepte) wijst op de aanwezigheid van veel $OH^–$ ionen. Als de halfreacties van zuurstof en waterstofsulfide aan elkaar gekoppeld zouden zijn, verwacht je een neutralisatiereactie tussen (evenveel) gevormde $OH^–$ ionen als H^+ ionen (zie uitwerking 26).
- De pH-verschillen op de verschillende diepten in figuur 2 zouden veel kleiner moeten zijn, als de reactie tussen zuurstof en waterstofsulfide rechtstreeks plaats zou vinden. In deze redoxreactie wordt namelijk netto geen zuur of base gevormd (zie uitwerking 26).

30 Bij de reactie in de bovenste laag reageert de oxidator (zie opgave) en ontstaan negatieve ionen ($OH^–$); in de onderste laag reageert de reductor (zie uitwerking 26) en ontstaan positieve ionen (H^+). De positieve ionen zullen van beneden naar boven gaan om dit proces door te laten gaan (*of:* om de stroomkring te sluiten).
Ook toegestaan:
Door de hogere pH in de bovenste laag zal H^+ naar boven bewegen (en $OH^–$ naar beneden).

5 Koolstofchemie

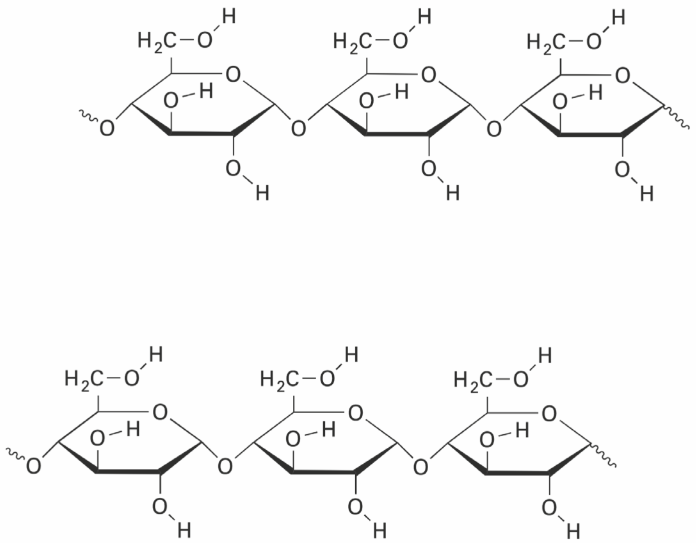
Thermoplastisch zetmeel

Thermoplastisch zetmeel (in deze opgave verder TPS genoemd) is een kunststof die onder andere als verpakkingsmateriaal voor groenten wordt gebruikt. TPS wordt bereid uit aardappelzetmeel, water en een weekmaker. De ketenlengte neemt daarbij met een factor 20 af. Het gevormde TPS kan worden gesmolten en verwerkt.

Eén van de weekmakers die in TPS wordt gebruikt, is glycerol (propaan-1,2,3-triol). Moleculen glycerol nestelen zich tussen polymeerketens en vormen daar waterstofbruggen mee.
Door de aanwezigheid van glycerol tussen de polymeerketens is TPS beter te vervormen dan zetmeel met een vergelijkbare ketenlengte.
Een deel van twee polymeerketens van TPS is op de bijlage hieronder weergegeven.

1 Teken in de bijlage een molecuul glycerol tussen de twee getekende delen van ketens van TPS. Geef in de tekening met stippellijntjes aan hoe het glycerolmolecuul met waterstofbruggen aan beide ketens is gebonden.

bijlage bij vraag 1



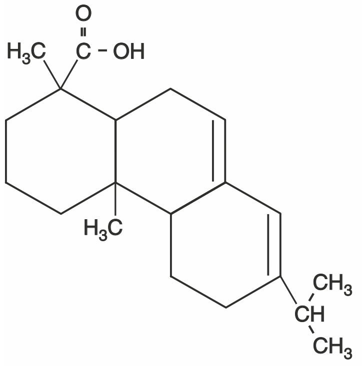
2 Leg uit met behulp van begrippen op deeltjesniveau hoe toevoeging van glycerol aan TPS het polymeer beter te vervormen maakt.

Waterproof papier

Schrijfpapier moet zo worden gemaakt dat het zo weinig mogelijk water opneemt. Tijdens het fabricageproces van dit soort papier worden daarom stoffen toegevoegd om het papier ‘waterproof’ te maken. Bij een methode om papier waterproof te maken gebruikt men de stof abieetzuur. Abieetzuur kan worden weergegeven met de schematische structuurformule die in de bijlage is afgedrukt. In deze schematische structuurformule zijn de C atomen van de zesringen niet getekend; de H atomen die aan die C atomen zijn gebonden, zijn weggelaten.

3 Teken in de structuurformule in de bijlage alle ontbrekende H atomen.

bijlage bij vraag 3



Abieetzuur kan gemakshalve worden weergegeven met de formule HR.
Bij het waterproofmaken van papier wordt het abieetzuur eerst omgezet tot het matig oplosbare natriumzout van abieetzuur (NaR). De R^- ionen uit dit zout reageren met $Al(H_2O)_6^{3+}$ ionen afkomstig van opgelost aluminiumsulfaat, dat tijdens het fabricageproces van papier wordt toegevoegd. Om abieetzuur om te zetten tot het natriumzout van abieetzuur, laat men het abieetzuur reageren met een oplossing van een stof X.

4 Geef de naam van een stof X die daarvoor geschikt is.

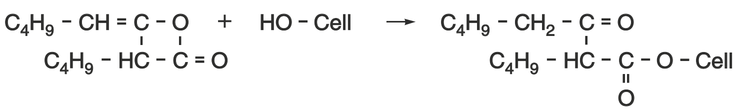
Bij een andere methode om papier waterproof te maken, gebruikt men de stof met de volgende structuurformule:

$C_4H_9 - CH = C - O$
$C_4H_9 - HC - C = O$ stof A

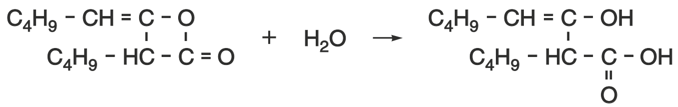
Stof A wordt gevormd door dimerisatie van butylketeen, $C_4H_9 - CH = C = O$. Bij deze reactie treedt koppeling op van twee moleculen butylketeen. De reactie is op te vatten als een additiereactie, waarbij het C atoom en het O atoom van het ene molecuul zich hechten aan de C atomen van de C=C binding van het andere molecuul.
Als de additie op deze manier plaatsvindt, kunnen twee dimeren ontstaan.
Eén ervan is stof A. Het andere dimeer is een structuurisomeer van stof A.

5 Geef de structuurformule van dat andere dimeer van butylketeen.
Gebruik de notatie C_4H_9 om de butylgroep weer te geven.

Bij het waterproofmaken van papier met behulp van stof A treedt een reactie op tussen moleculen van stof A en de OH groepen van cellulose. Deze reactie kan als volgt in een reactievergelijking worden weergegeven (hierin is het cellulosemolecuul weergegeven met HO - Cell):



Men kan zich voorstellen dat deze reactie in drie stappen verloopt:
- in de eerste stap reageert een molecuul van stof A met een watermolecuul:

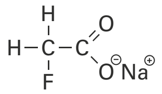


- in de tweede stap reageert een cellulosemolecuul met een molecuul van het product van de reactie tussen stof A en water.
- in de derde stap treedt in een molecuul van de stof die in de tweede stap is gevormd uitsluitend een inwendige verhuizing op van een H atoom waarbij een molecuul van het reactieproduct wordt gevormd.

6 Geef de tweede en derde stap in reactievergelijkingen met structuurformules weer. Gebruik de notatie HO - Cell voor een cellulosemolecuul en C_4H_9 voor de butylgroep.

Bestrijdingsmiddel 1080

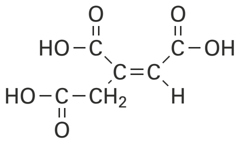
1080 (ten-eighty) is de triviale naam van het natriumzout van fluorazijnzuur. 1080 is zeer giftig en wordt gebruikt als bestrijdingsmiddel tegen ongedierte. De structuurformule van 1080 is hiernaast afgebeeld.



De giftigheid van 1080 komt voort uit het feit dat na inname van de stof de citroenzuurcyclus wordt geblokkeerd. Door blokkade van de cyclus als gevolg van inname van 1080 komt de energievoorziening van het organisme in gevaar, wat de dood tot gevolg kan hebben. De reacties die optreden in de citroenzuurcyclus staan in Binas tabel 68C.
Na inname van 1080 wordt deze stof in een aantal stappen enzymatisch omgezet tot de stof fluorcitroenzuur. Deze stof lijkt veel op citroenzuur.
Het verschil tussen fluorcitroenzuur en citroenzuur is dat in een molecuul fluorcitroenzuur één fluoratoom aan een koolstofatoom is gebonden op de plaats waar in een molecuul citroenzuur een waterstofatoom aan een koolstofatoom is gebonden.
Van fluorcitroenzuur bestaan verschillende stereo-isomeren, van citroenzuur niet.

7 Geef de structuurformule van fluorcitroenzuur. Geef hierin met een sterretje aan welk koolstofatoom asymmetrisch is of welke koolstofatomen asymmetrisch zijn.

Onder normale omstandigheden wordt citroenzuur in de eerste twee stappen van de citroenzuurcyclus door het enzym aconitase omgezet tot isocitroenzuur.
Als tussenproduct wordt hierbij een stof gevormd die *cis*-aconietzuur wordt genoemd (zie structuurformule).

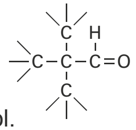


8 Omcirkel in de structuurformule de atomen die in één vlak liggen. Vermeld ook waarom de overige atomen (meestal) niet in dit vlak liggen.

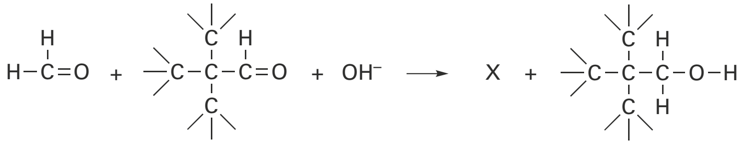
Aconitase kan echter ook fluorcitroenzuur omzetten.
Men vond dat één van de stereo-isomeren van fluorcitroenzuur door aconitase wordt omgezet tot een stof die wordt aangeduid met de naam 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur en dat geen verdere omzetting tot isocitroenzuur plaatsvindt.

9 Geef de structuurformule van 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur. Ga ervan uit dat de plaatsaanduiding van een OH groep een lagere prioriteit heeft dan de plaatsaanduiding van een C=C binding.

Kneedbom

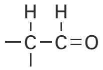
Methanal kan in basisch milieu reageren met andere aldehyden. De soort reactie die daarbij optreedt, hangt af van het type aldehyde dat met methanal wordt samengevoegd.
Bij de reactie van methanal, in basisch milieu, met een aldehyde waarbij in het molecuul een  groep voorkomt, ontstaat een oplossing van een alkanoaat en een alcohol.

Deze reactie kan als volgt in een vergelijking worden weergegeven:

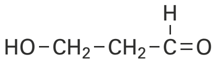


Alle coëfficiënten in deze vergelijking zijn gelijk aan 1.

10 Geef de structuurformule van X.

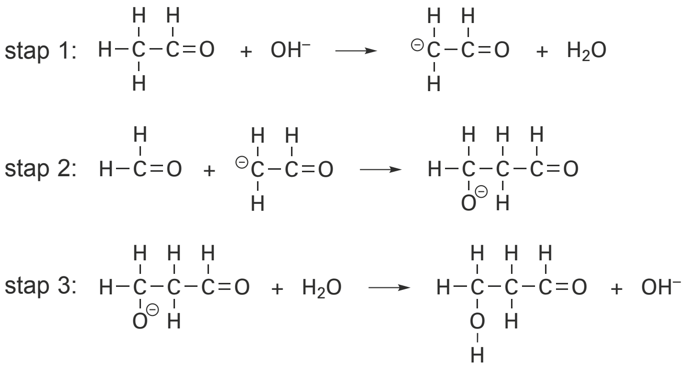
De reactie van methanal in basisch milieu met een aldehyde waarbij in een molecuul een  groep voorkomt, verloopt op een geheel andere wijze.

Eén van de reactieproducten die ontstaan als methanal en ethanal in basisch milieu worden samengevoegd, heeft de volgende structuurformule:

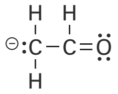


(verbinding 1)

Men veronderstelt dat de reactie waarbij verbinding 1 ontstaat, in drie stappen verloopt.

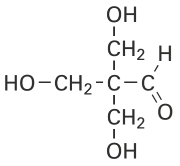


Van het ion dat in stap 1 van dit reactiemechanisme ontstaat, kunnen twee mesomere grensstructuren worden gegeven.
Eén van die twee grensstructuren is:



11 Geef de andere grensstructuur van dit ion.

Laat men een mengsel van ethanal en een grote overmaat methanal in basisch milieu reageren, dan ontstaat een verbinding met de volgende structuurformule:

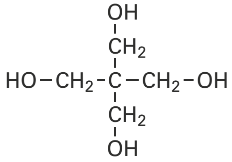


(verbinding 2)

Het ontstaan van verbinding 2 uit het genoemde mengsel kan verklaard worden met behulp van het beschreven reactiemechanisme.

12 Leg uit hoe het ontstaan van verbinding 2 uit het genoemde mengsel verklaard moet worden.

In het reactiemengsel dat ontstaat uit het mengsel van ethanal en een grote overmaat methanal in basisch milieu, wordt uiteindelijk ook een verbinding met de volgende structuurformule aangetroffen:



(verbinding 3)

13 Leg aan de hand van voorgaande gegevens uit hoe het ontstaan van verbinding 3 uit het genoemde mengsel verklaard moet worden.

Verbinding 3 wordt in de explosievenindustrie gebruikt voor de productie van één van de bestanddelen van de zogenoemde kneedbom.
Daartoe laat men verbinding 3 reageren met salpeterzuur dat in overmaat wordt toegevoegd. Daarbij wordt verbinding 3 volledig veresterd.

©ThiemeMeulenhoff

14 Geef de lewisstructuur van HNO_3 weer met twee mesomere grensstructuren.
Geef hierin ook de formele ladingen aan.

15 Geef de structuurformule van de ester die dan zal ontstaan uit verbinding 3 en een overmaat salpeterzuur.

Weekmaker

Sommige plastics zoals PVC (polychlooretheen) zijn stijve en stugge materialen.
Om ze soepel te maken, wordt vaak gebruik gemaakt van zogenoemde weekmakers.
In een tijdschrift stond een artikel over weekmakers. Hieronder staat een deel van dit artikel. Weekmakers zijn bij kamertemperatuur vloeistoffen.

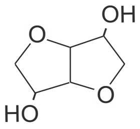
Weekmakers worden aan polymeren toegevoegd om een meer flexibel eindproduct te krijgen of om een specifieke verwerkingsmethode mogelijk te maken. Weekmakers ontlenen hun werking aan het feit dat ze de interacties tussen de polymeerketens verzwak-ken, waardoor een materiaal minder stijf wordt. Hoe meer een weekmaker in staat is om zich tussen de polymeerketens door te bewegen, hoe efficiënter de weekmaker is. Een hoge mate van beweeglijkheid leidt echter ook tot een grotere kans dat de weekmaker uit het polymeer migreert naar de omgeving. De migratie van weekmakers naar het milieu kan aanleiding geven tot allerhande ongewenste (eco)toxicologische effecten.

naar: 'Kunststof en Rubber', K. Molenveld, WUR, Wageningen

Met 'interacties tussen de polymeerketens' wordt een bepaald type binding bedoeld.
Plastics worden vaak ingedeeld in thermoplasten en thermoharders.

16 Leg uit dat het gebruik van een weekmaker zinvol is bij een thermoplast en niet bij een thermoharder. Betrek in je uitleg de soort(en) binding die in thermoplasten en thermoharders voorkomt (voorkomen).

Vanwege de mogelijke bezwaren van het gebruikelijke type weekmakers wordt op een instituut in Wageningen onderzocht of weekmakers zijn te ontwikkelen die vriendelijker zijn voor mens en milieu. Daarbij heeft men gevonden dat de stof iso-sorbide een geschikte stof is om weekmakers te synthetiseren die aan de gestelde voorwaarden voldoen.
De structuurformule van isosorbide kan als volgt worden weergegeven:

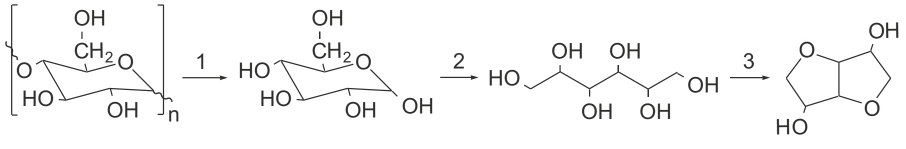


Een voorbeeld van zo'n nieuw type weekmaker is de di-ester van isosorbide en 2-ethylhexaanzuur.

17 Geef de reactievergelijking voor het ontstaan van deze weekmaker. Gebruik daarin structuurformules voor de organische verbindingen. Voor isosorbide mag de structuurformule worden gebruikt die hierboven is weergegeven.

©ThiemeMeulenhoff

Als grondstof voor de bereiding van isosorbide wordt zetmeel gebruikt. Bij deze bereiding spelen drie omzettingen een rol. Hieronder zijn deze omzettingen schematisch weergegeven.

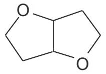


zetmeel glucose sorbitol isosorbide

Voor omzetting 1 is behalve zetmeel nog een stof X nodig. Voor omzetting 2 is behalve glucose nog een stof Y nodig.

18 Geef de namen van de stoffen X en Y. Noteer je antwoord als volgt:
stof X is: …
stof Y is: …

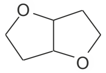
Door isosorbide weer te geven als bovenstaand, lijkt het alsof het gedeelte



vlak is.

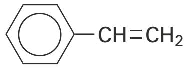
Dat geldt wel bij benadering voor elk van beide vijfringen afzonderlijk, maar de hoek tussen de vlakken van beide vijfringen is niet gelijk aan 180°. Beide vijfringen liggen dus niet in één plat vlak.

19 Leg uit dat de hoek tussen de vlakken van beide vijfringen in het gedeelte van het isosorbidemolecuul niet gelijk is aan 180°.



Styreen

Hiernaast is de structuurformule van styreen afgebeeld. Styreen is de grondstof voor een aantal kunststoffen. Eén van die kunststoffen is ABS (Acrylonitril-Butadieen-Styreen).



styreen

Eén van de grondstoffen voor de bereiding van ABS is een polymeer van buta-1,3-dieen. Als buta-1,3-dieen polymeriseert, zijn de koolstofatomen 1 en 4 betrokken bij de polymerisatie.
In een molecuul van dit polybutadieen is hierdoor per monomere eenheid nog een C=C binding in de hoofdketen aanwezig. Door de aanwezigheid van deze C=C bindingen kan polybutadieen met acrylonitril en styreen reageren. Er ontstaan dan zijtakken aan de polybutadieenmoleculen waarin moleculen acrylonitril en styreen zijn verwerkt.
Hiernaast is de structuurformule van acrylonitril afgebeeld.

$CH_2{=}CH{-}CN$

acrylonitril

20 Geef van het hierboven beschreven polybutadieen een gedeelte uit het midden van een polymeermolecuul in structuurformule weer. Dit gedeelte dient te zijn opgebouwd uit twee monomeereenheden. Houd geen rekening met eventuele *cis-trans*-isomerie.

21 Geef de structuurformule van een fragment van een molecuul ABS. Dit fragment moet bestaan uit één polybutadieen-eenheid, één acrylonitril-eenheid en één styreeneenheid. Geef hierbij de CN groep van acrylonitril als –CN weer.

In de industrie wordt styreen onder andere bereid uit ethylbenzeen.

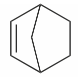
22 Geef de reactievergelijking voor de vorming van styreen uit ethylbenzeen. Gebruik structuurformules voor de organische stoffen.

Het voor de bereiding van styreen benodigde ethylbenzeen wordt in een apart proces bereid. Daartoe laat men etheen reageren met benzeen. Er ontstaan echter ook bijproducten. Het ontstane ethylbenzeen kan namelijk met etheen doorreageren onder vorming van di-ethylbenzenen. En ook de di-ethylbenzenen kunnen met etheen reageren, waarbij tri-ethylbenzenen worden gevormd.
Er zijn meerdere stoffen die als tri-ethylbenzeen kunnen worden aangeduid.

23 Geef de structuurformules van alle tri-ethylbenzenen.

Nanomotors

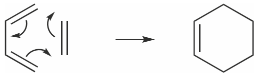
Nanomotors zijn apparaatjes van enkele nanometers lang die in staat zijn zichzelf voort te bewegen. Een groep wetenschappers heeft een nanomotor gemaakt die kan voortbewegen als gevolg van de polymerisatie van norborneen. Norborneen wordt gemaakt uit een alkadieen en etheen.



norborneen

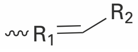
In figuur 1 is met schematische structuurformules weergegeven hoe buta-1,3-dieen met etheen reageert. Met pijltjes is aangegeven hoe elektronenparen zich verplaatsen tijdens de reactie. De stof waaruit norborneen gevormd wordt, reageert op vergelijkbare wijze met etheen.

figuur 1

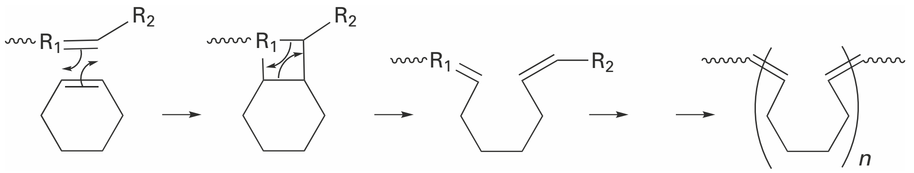


24 Geef de schematische structuurformule van de stof waaruit norborneen ontstaan is.

Norborneen polymeriseert volgens een zogeheten ROMP-reactie.
Deze polymerisatie van norborneen verloopt hierbij op vergelijkbare wijze als de polymerisatie van cyclohexeen. De polymerisatie van cyclohexeen volgens een ROMP-reactie is in figuur 2 schematisch weergegeven.

De atoomgroep  katalyseert de polymerisatie.

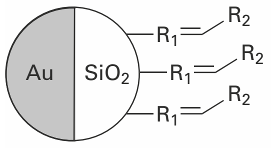
figuur 2



25 Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polynorborneen in schematische structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee norborneen-eenheden.

In figuur 3 is een onderzochte nanomotor weergegeven. Een nanomotor bestaat uit een klein bolletje siliciumdioxide. Op 50% van het oppervlak zijn de katalysatormoleculen bevestigd waar zich polymeerketens vormen.
Het andere deel is bedekt met goud. De polymerisatiereactie zorgt voor de voortbeweging van de nanomotor.

figuur 3



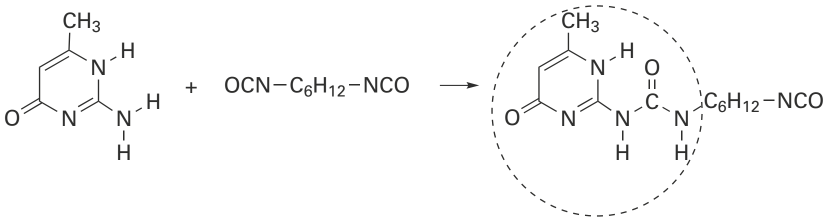
Een student brengt een hoeveelheid nanomotors in een oplossing van norborneen. Na verloop van 25 seconden analyseert hij het gevormde polymeer en stelt vast dat de gemiddelde ketenlengte van de polymeerketens $3{,}6 \cdot 10^2$ eenheden bedraagt.

26 Bereken de gemiddelde molecuulmassa van de gevormde polymeerketens. Neem aan dat de massa van de katalysatordeeltjes verwaarloosd mag worden.

Zelfherstellende verf

Onderzoekers aan de TU Eindhoven ontwikkelden een nieuw type polymeer met bijzondere eigenschappen: het supramoleculaire polymeer. Dit polymeer kan worden toegepast in verf. Wanneer een verflaag die deze polymeersoort bevat, beschadigd is, kan dat eenvoudig worden hersteld door de verflaag te verwarmen.
De synthese van dit supramoleculaire polymeer verloopt in twee stappen. In de eerste stap (reactie 1) reageert methylisocytosine met hexaan-1,6-di-isocyanaat waarvan de schematische structuurformule OCN – C_6H_{12} – NCO is. Deze reactie is hieronder weergegeven.

reactie 1

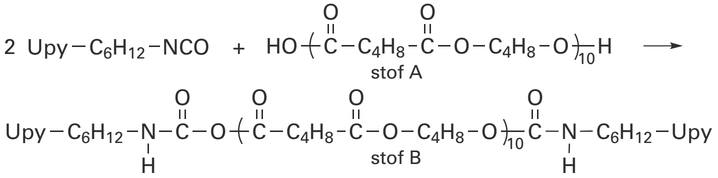


27 Geef de lewisstructuur van hexaan-1,6-di-isocyanaat.

28 Geef de naam van het type reactie dat optreedt tussen methylisocytosine en hexaan-1,6-di-isocyanaat. Licht je antwoord toe aan de hand van kenmerkende structuurelementen.

De omcirkelde groep in het reactieproduct van reactie 1 wordt de 2-ureido-4[1H]-pyrimidoongroep genoemd. In het vervolg van deze opgave wordt hij weergegeven met Upy. Het product van reactie 1 reageert in de tweede reactiestap (reactie 2) met stof A. Stof A wordt van tevoren gevormd in een reactie van twee stoffen.

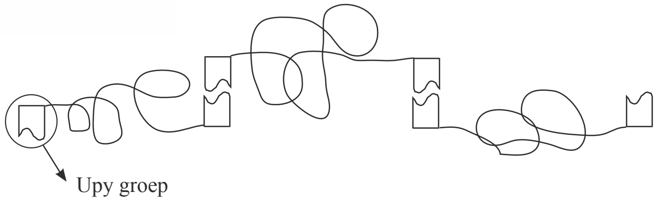
reactie 2



29 Geef de reactievergelijking van de vorming van stof A. Gebruik voor de koolstofverbindingen structuurformules en tevens de notatie C_4H_8.

Het supramoleculaire polymeer ontstaat doordat moleculen van stof B zich via de Upy groepen aan elkaar binden.

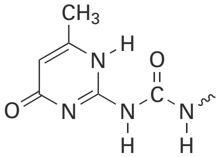
Hieronder is een gedeelte van het supramoleculaire polymeer schematisch weergegeven.



Aan elk uiteinde van een molecuul van stof B bevindt zich een Upy groep. De Upy groepen van twee verschillende moleculen van stof B zijn met elkaar verbonden via vier waterstofbruggen. In de bijlage is een Upy groep in structuurformule weergegeven.

30 Teken in de bijlage een tweede Upy groep en geef met vier stippellijntjes aan hoe beide Upy groepen door middel van waterstofbruggen aan elkaar zijn gebonden. Houd er rekening mee dat met de O atomen van C=O bindingen ook waterstofbruggen kunnen worden gevormd.

bijlage bij vraag 30

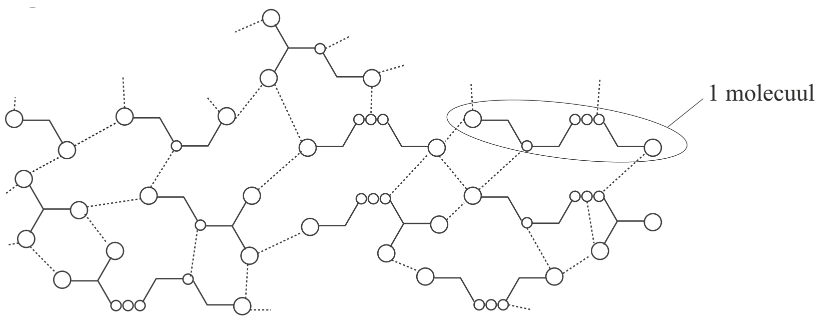


Door het aantal repeterende eenheden, het gedeelte $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_4H_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_4H_8-O$, in moleculen van stof B relatief laag te houden, krijgt het supramoleculaire polymeer bijzondere eigenschappen. Eén van die eigenschappen is dat krassen in verf waarin dit polymeer is verwerkt, gemakkelijk kunnen worden verholpen.
De beschadigde verflaag wordt met een föhn verwarmd tot ongeveer 140 °C.
Bij 140 °C worden de H bruggen tussen de Upy groepen verbroken en wordt de verf weer vloeibaar. Bij afkoelen tot kamertemperatuur wordt het oppervlak weer glad.
Dit wordt het ‘zelfherstellend vermogen’ van de verf genoemd.

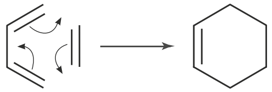
31 Leg met behulp van begrippen op microniveau uit waarom het zelfherstellend vermogen wel optreedt als het aantal repeterende eenheden in de moleculen van stof B laag is en niet als dit aantal te hoog is.

Zelfherstellend rubber

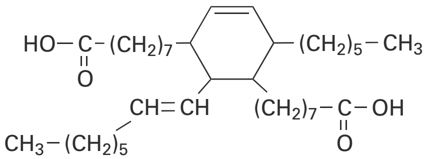
Een groep onderzoekers heeft een elastisch materiaal ontwikkeld met zelfherstellende eigenschappen. Als een elastiekje van dit materiaal wordt doorgesneden, hechten de twee delen bij samendrukken weer aan elkaar.
Na afloop is het elastiekje weer net zo sterk en elastisch.
Het materiaal bestaat uit allerlei verschillende moleculen, die elk zijn opgebouwd uit een aantal dezelfde basiseenheden. In onderstaande figuur is de microstructuur van dit materiaal schematisch weergegeven.



De stippellijnen geven waterstofbruggen weer tussen de verschillende moleculen. Door de vele waterstofbruggen vormen de moleculen een stevige netwerkstructuur, waardoor het materiaal elastische eigenschappen krijgt.
De vorming van het materiaal kan in drie stappen worden weergegeven.
Stap 1: door een additiereactie van twee moleculen van een meervoudig onverzadigd vetzuur wordt een dizuur gevormd.
Het mechanisme van deze additiereactie is hiernaast vereenvoudigd weergegeven.

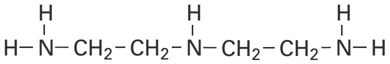


De structuurformule van het dizuur dat volgens deze additiereactie is gevormd, is hieronder weergegeven.



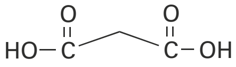
32 Geef de structuurformule van het vetzuur dat als grondstof voor het dizuur is gebruikt. Je hoeft bij de beantwoording geen rekening te houden met eventuele stereo-isomerie.

Stap 2: men laat het dizuur reageren met diëthyleentriamine (DET) om aan het gevormde dizuur waterstofbrugvormende groepen aan te brengen.
De structuurformule van DET is hieronder weergegeven.

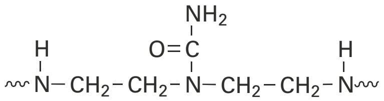


Afhankelijk van de gekozen molverhouding tussen het dizuur en DET worden verschillende producten gevormd.

33 Geef de vergelijking van de reactie wanneer twee moleculen DET reageren met één molecuul van het dizuur.
Gebruik structuurformules en geef het dizuur schematisch weer zoals hiernaast.



Stap 3: om nog meer waterstofbrugvormende groepen aan te brengen laat men de in stap 2 gevormde producten reageren met ureum.
Atoomgroepen van de eenheden DET vormen atoombindingen met ureummoleculen, waarbij onder andere atoomgroepen worden gevormd zoals hieronder is weergegeven.



In deze reactie wordt nog een andere stof gevormd.

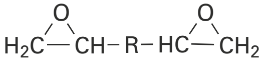
34 Geef de naam van de andere stof die wordt gevormd als ureum met een eenheid DET reageert. Gebruik Binas-tabel 67J.

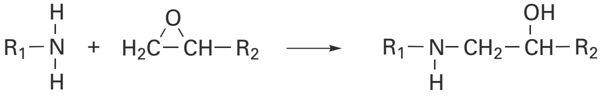
Als een stukje van dit materiaal wordt doorgesneden, worden de waterstofbruggen tussen de moleculen aan weerszijden van de snede verbroken. Door de beide zijden tegen elkaar te drukken, komen de waterstofbrugvormende groepen weer met elkaar in contact en worden weer waterstofbruggen gevormd. De mate waarin het materiaal eenvoudig hersteld kan worden, hangt onder andere sterk af van de temperatuur.
Bij 23 °C kan nog volledig herstel worden verkregen tot een week na de breuk, bij 40 °C tot 48 uur en bij 90 °C tot 15 minuten.

35 Geef een verklaring op microniveau waarom de tijd waarin het rubber nog hersteld kan worden, afneemt bij hogere temperatuur.

Carbon

Carbon is een composiet samengesteld uit een netwerkpolymeer en koolstofvezels.
Het netwerkpolymeer in carbon is een epoxyhars. De epoxyhars wordt gevormd uit twee monomeren: een amine en een zogeheten di-epoxide.
Moleculen van het di-epoxide bevatten aan beide uiteinden een epoxidegroep.
Wanneer het di-epoxide wordt gemengd met de amine treedt de hieronder weergegeven reactie op.
Met R_1 en R_2 worden de overige delen van de moleculen aangeduid.

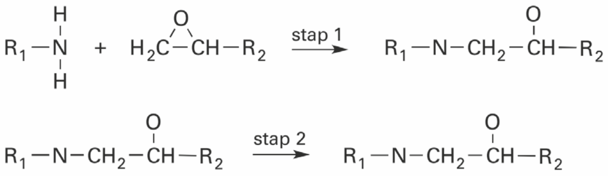

di-epoxide



In de bijlage hieronder is de reactie onvolledig weergegeven in twee stappen.
De amine treedt in stap 1 op als een nucleofiel deeltje.
In stap 2 verplaatst zich een H atoom.

36 Maak de stappen in de bijlage af door ontbrekende elektronenparen en atomen aan te vullen. Gebruik lewisstructuren. Geef met pijlen aan hoe elektronenparen zich verplaatsen. Geef formele ladingen aan.

bijlage bij vraag 36



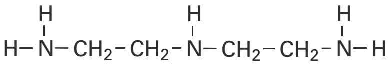
Een epoxidegroep is op te vatten als een cyclische ethergroep.
Van alle ethers blijken de stoffen met een epoxidegroep in de moleculen veel reactiever te zijn dan de lineaire ethers. De reden hiervoor is dat de bindingshoeken in de ring van een epoxidegroep afwijken van wat de VSEPR-theorie voorspelt.
Hierdoor is de activeringsenergie voor het verbreken van de C–O binding in een epoxidegroep veel lager dan bij een lineaire ether.

37 Leg uit dat de bindingshoeken in de ring van een epoxidegroep afwijken van wat de VSEPR-theorie voorspelt.

Men streeft ernaar dat in het materiaal geen reactieve groepen meer over zijn.
Daarom moeten de ~NH groepen en de epoxidegroepen in een molverhouding 1:1 gemengd worden.
Voor de gebruiker vermelden fabrikanten daarom twee waardes op de verpakking: de EEM en de AHEM. Deze waardes zijn als volgt gedefinieerd:

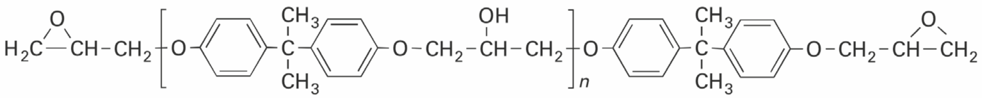
- EEM: het aantal gram van het di-epoxide per mol epoxidegroepen;
- AHEM: het aantal gram van de amine per mol aan stikstof gebonden waterstofatomen.

Hieronder is de structuur van veelgebruikt diëthyleentriamine (DET) weergegeven.



38 Bereken de AHEM voor DET. Geef je antwoord in twee significante cijfers.

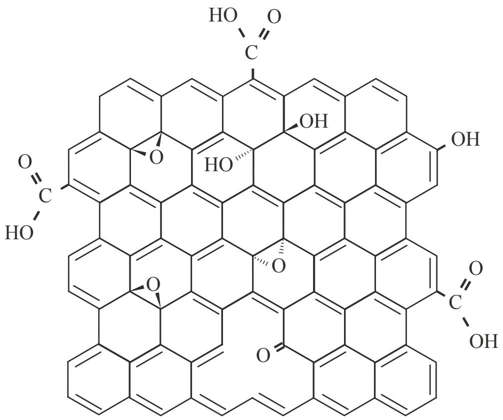
Omdat de aminemoleculen meerdere reactieve plaatsen hebben, vormen deze crosslinks tussen de moleculen van het di-epoxide.
De structuur van het meest gebruikte di-epoxide voor carbon is hieronder weergegeven. De waarde van *n* in dit monomeer kan liggen tussen 0 tot 25.



De waarde van *n* heeft onder meer invloed op de vervormbaarheid van de gevormde epoxyhars.

39 Leg uit dat een grotere waarde van *n* zal leiden tot een grotere vervormbaarheid van de epoxyhars.

Om een voorwerp van carbon te produceren worden de twee monomeren samen met de koolstofvezels in een mal geperst.
Voor de sterkte van het gevormde carbon is van belang dat de koolstofvezels goed hechten aan de epoxyhars. Op microniveau bestaan de vezels uit meerdere koolstoflaagjes van elk één atoom dik, vergelijkbaar met grafiet (zie Binas-tabel 67E).
Dankzij de platte vorm liggen de lagen dicht op elkaar.
Om de hechting met het netwerkpolymeer te verbeteren worden de koolstofvezels voorbehandeld met een oxidator. In onderstaande figuur is weergegeven hoe een laagje er dan uit kan zien.



40 Leg uit op microniveau waarom deze voorbehandeling van de koolstofvezels leidt tot een betere hechting tussen de koolstofvezels en de hiervoor beschreven epoxyhars.

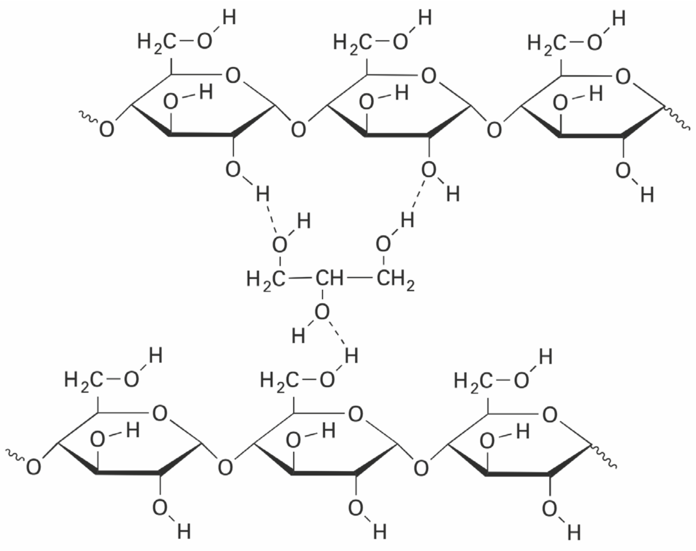
Hints bij hoofdstuk 5

1 Waterstofbruggen ontstaan meestal door wisselwerking van OH groepen.
2 De molecuulketens kunnen makkelijker bewegen. Waardoor?
4 Er moet een H^+ worden verwijderd.
5 De dubbele C=C binding in butylketeen is niet symmetrisch omringd.
6 De tweede stap is een estervorming.
7 Alleen de CH_2 groepen in citroenzuur bevatten C-H bindingen.
8 Pas de VSEPR-theorie toe.
9 De C atomen van de dubbele binding krijgen de laagste plaatsnummers.
10 Zowel het aantal atomen (per soort) als de lading moet kloppend zijn.
11 Elektronenparen kunnen verschuiven.
12/13 Er zijn twee soorten reacties mogelijk met aldehyden. Welke is dat hier?
14 Gebruik de octetregel. Hoeveel elektronen zijn aan elk atoom toe te schrijven?
15 Er vindt waterafsplitsing plaats.
16 Wat moet een weekmaker doen met de polymeermoleculen?
17 Bij een verestering splitst water af.
18 Kijk naar verschillen tussen beginstof en product.
19 Welke covalentie heeft koolstof in verbindingen?
20 Waar komt de dubbele binding in elke butadieen-eenheid?
21 ABS ontstaat door (poly)additiereacties, dus alleen de C=C bindingen reageren.
22 Ook waterstof komt in de reactievergelijking voor.
23 Er zijn drie isomeren.
24 Het gaat om een cyclische koolwaterstof met twee dubbele bindingen.
25 Teken norborneen met de dubbele binding aan de bovenkant en pas figuur 2 toe.
26 Bereken eerst de molecuulmassa van een monomeereenheid van polynorborneen.
27 Elk atoom in hexaan-1,6-di-isocyanaat heeft een edelgasconfiguratie.
28 Welke bindingen worden verbroken bij deze reactie?
29 Stof A is een ester.
30 Teken de tweede Upy groep er 180° gedraaid bij.
31 Welke binding is er, naast waterstofbruggen, nog meer tussen de moleculen?
32 Twee moleculen van het vetzuur reageren zoals in de gegeven stap 1.
33 Dit is een condensatiereactie.
35 Wat weet je van het effect van de temperatuur op microniveau?
36 Het vrije elektronenpaar van de nucleofiele amine start de reactie (stap 1).
37 VSEPR = Valentie-Schil-Elektronen-Paar-Repulsie. Repulsie is afstoting.
38 Ga uit van 1 mol van DET.
39 Bij de vorming van epoxyhars uit het gegeven di-epoxide vormen alleen de epoxidegroepen crosslinks.
40 Het gaat over de soorten bindingen die mogelijk zijn tussen de koolstoflaagjes.

Uitwerkingen bij hoofdstuk 5

Thermoplastisch zetmeel

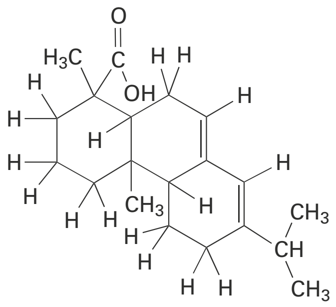
1 *De waterstofbruggen kunnen als volgt zijn weergegeven:*



2 Zonder de weekmaker zijn de zetmeelmoleculen van TPS met veel waterstofbruggen met elkaar verbonden, waardoor een stijve structuur ontstaat. Doordat de veel kleinere glycerolmoleculen zich tussen de ketens dringen, wordt de interactie tussen de ketens onderling verzwakt (*of:* komen de ketens verder van elkaar) en zullen de ketens elkaar bij verwarming makkelijker loslaten.
Dat betekent (op macroniveau) dat de stof beter te vervormen is.

Waterproof papier

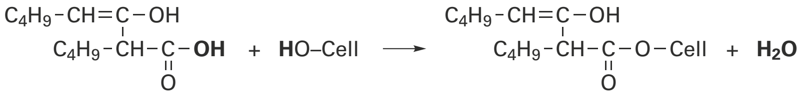
3



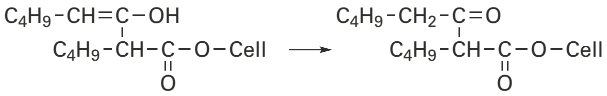
4 natriumhydroxide

5 $C_4H_9-CH=C-O$
$O=C-CH-C_4H_9$
(vierring: C van C=C gebonden aan C=O; O gebonden aan CH)

6 *2e stap (estervorming):*

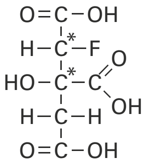


3e stap (isomerisatie):

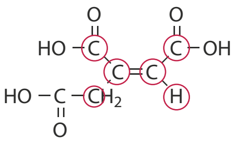


Bestrijdingsmiddel 1080

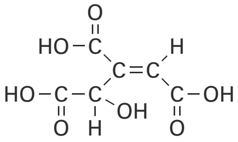
7 *De onderstaande structuurformule kan ook anders getekend worden.*



8 *Alleen de atomen van de dubbele binding en de atomen die daar rechtstreeks aan vast zitten liggen in een vlak:*
Omdat er draaiing mogelijk is om de enkelvoudige bindingen die aan de dubbelgebonden C atomen vastzitten, bewegen de groepen die daar twee plaatsen van verwijderd zijn door de ruimte.
De twee (drievoudig omringde) C atomen van de bovenste COOH groepen maken ieder ook deel uit van een ander plat vlak (door C en tweemaal O). Deze twee vlakken draaien ten opzichte van het centrale vlak rond de dubbele binding.

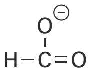


9 *De dubbele binding heeft een zo laag mogelijke plaatsaanduiding, dus ligt tussen C(2) en C(3), en hoeft niet vermeld te worden.*

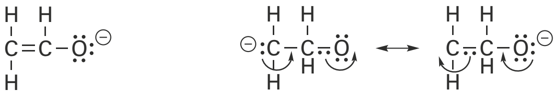


Kneedbom

10 *Het moet een negatief geladen deeltje zijn:*



11 *De octetregel blijft ook gelden voor de andere mesomere grensstructuur:*

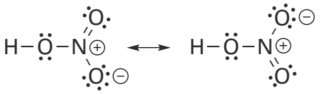


De grensstructuren gaan in elkaar over door het schuiven van elektronenparen (zie boven).

12 Verbinding 1 (zie opgave) is een aldehyde met twee H atomen aan het C(2) atoom. Net als in ethanal kunnen die vervangen worden door een CH_2-OH groep.
Voor het maken van verbinding 2 uit ethanal worden de stappen 1 t/m 3 dus drie keer doorlopen. Omdat methanal in grote overmaat aanwezig is, reageren de verbindingen niet of nauwelijks met ethanal.

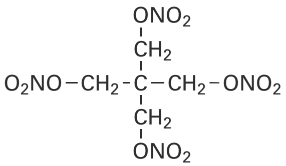
13 Verbinding 2 (zie opgave) heeft geen H atomen aan C(2). Deze stof reageert daarom op dezelfde manier als het eerste voorbeeld in de opgave, waarbij uit de aldehydegroep een alcoholgroep (hydroxylgroep) ontstaat (wat leidt tot verbinding 3).

14 *Mogelijke weergave van de twee mesomere grensstructuren:*



Voor het bepalen van de formele lading krijgen beide atomen van elke binding (gedeeld elektronenpaar) slechts de helft daarvan toegewezen: Om de enkelgebonden O atomen zitten dan 6 vrije elektronenparen en een elektron van de binding. Dat is een elektron meer dan in een neutraal O atoom. Om het N atoom zitten 4 elektronen (helft van 4 bindingen). Dat is een elektron minder dan in een neutraal N atoom.

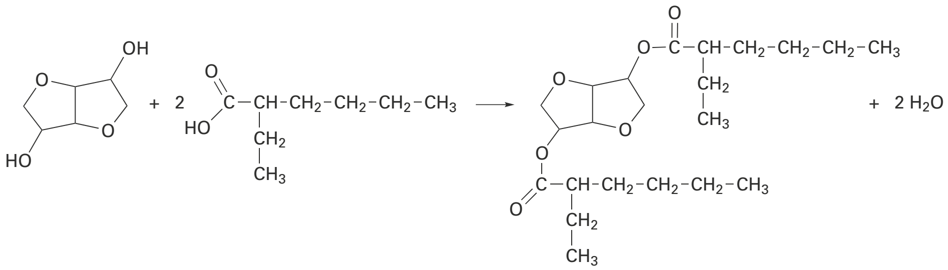
15 *Teken de ester bij voorkeur op dezelfde wijze als verbinding 3 is weergegeven:*



Weekmaker

16 De polymeerketens in een thermoplast zijn verbonden door vanderwaalskrachten die door de (kleinere) moleculen van een weekmaker kunnen worden verzwakt.
In een thermoharder houden atoombindingen (als dwarsverbindingen) de polymeerketens bijeen, zodat ze een star netwerk vormen.
Weekmakers kunnen deze bindingen niet beïnvloeden.
De vanderwaalskracht is evenredig met de massa van de moleculen. De vanderwaalskracht tussen de grote polymeermoleculen is dus veel groter dan die tussen een polymeermolecuul en het kleine molecuul van een weekmaker.

17

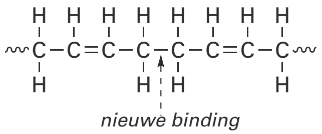


18 stof X is: water
stof Y is: waterstof
Reactie 1 is de bekende hydrolysereactie van zetmeel tot glucose.
Reactie 2 is geen hydrolysereactie. Te controleren met de molecuulformules van glucose ($C_6H_{12}O_6$) en sorbitol ($C_6H_{14}O_6$): Er zijn alleen waterstofatomen bijgekomen.

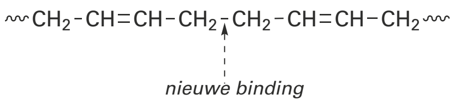
19 In de vereenvoudigde weergave van het ringsysteem zijn niet alle bindingen getekend. Koolstof gaat vier bindingen aan met naburige atomen (covalentie 4). Omdat er geen dubbele bindingen voorkomen in het ringsysteem zullen alle koolstofatomen een tetraëdrische omringing hebben met hoeken van 109,5°.

Styreen

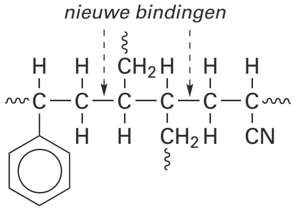
20 *Toegestaan als volledige structuurformule en als vereenvoudigde structuurformule:*



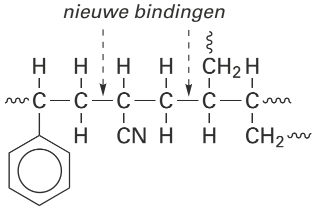
of



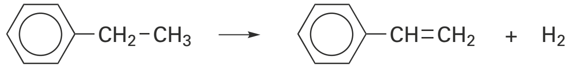
21 *Twee van de mogelijke manieren van opschrijven:*



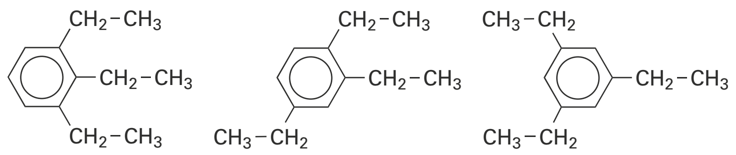
of



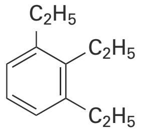
22



23 *Er zijn drie isomeren:*



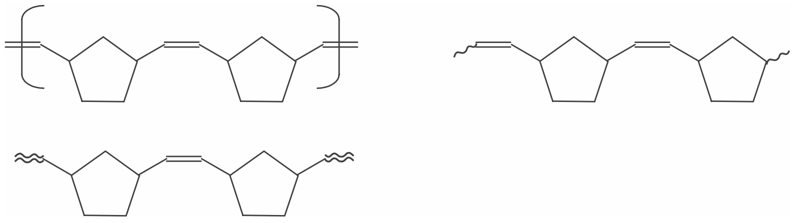
Het gaat hier om de isomeren. Daarom mag de ethylgroep ook zijn weergeven als C_2H_5-, zoals in het voorbeeld hiernaast.



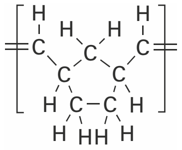
Nanomotors

24

25 *Drie manieren om de structuurformule te tekenen:*

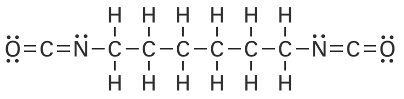


26 Een monomeereenheid van polynorborneen (C_7H_{10}) heeft een massa van $7 \cdot 12{,}01 + 10 \cdot 1{,}008 = 94{,}15$ u (Binas 99).
De ketens bevatten gemiddeld $3{,}6 \cdot 10^2$ eenheden (gegeven). De gemiddelde molecuulmassa van de ketens is dus $3{,}6 \cdot 10^2 \cdot 94{,}15$ u $= 3{,}4 \cdot 10^4$ u (2 significante cijfers).
De structuurformule van een monomeereenheid van polynorborneen zie je in de figuur hiernaast:



Zelfherstellende verf

27 *Een lewisstructuur bevat ook de vrije elektronenparen:*

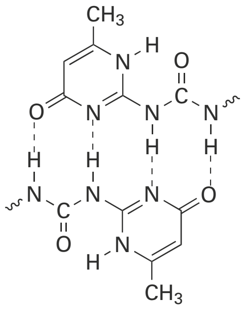


28 Bij deze reactie ontstaat één reactieproduct uit twee beginstoffen, waarbij de dubbele C=N binding in hexaan-1,6-di-isocyanaatmoleculen verdwijnt.
Er is dus sprake van een additiereactie.

29 *Aan de uiteinden van het molecuul wordt geen watermolecuul afgesplitst:*

$$10\ HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_4H_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 10\ HO-C_4H_8-OH \longrightarrow HO\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_4H_8-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_4H_8-O\right)_{10}H + 19\ H_2O$$

30 *Door een tweede Upy groep 180° te draaien, liggen de groepen precies tegenover elkaar:*

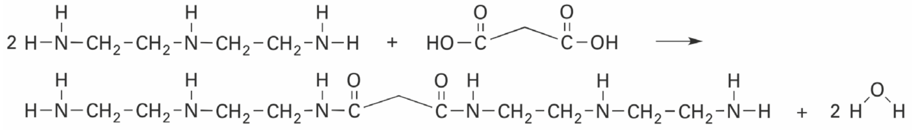


31 Bij verwarmen kunnen, naast het verbreken van de H bruggen, ook de vanderwaalsbindingen tussen de moleculen van stof B deels verbroken worden, zodat de stof vloeibaar wordt. Als het aantal repeterende eenheden laag is, zijn de vanderwaalsbindingen tussen moleculen van stof B zwak. De stof kan dan bij 140 °C vloeibaar worden, waardoor het zelfherstellende vermogen kan optreden. Wanneer het aantal repeterende eenheden te hoog is, zijn de vanderwaalsbindingen tussen moleculen van stof B sterker. Bij verwarmen tot 140 °C wordt de stof dan niet vloeibaar en kan het zelfherstellende vermogen niet optreden.

Zelfherstellend rubber

32 $H_3C-(CH_2)_5-CH{=}CH-CH{=}CH-(CH_2)_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$

33

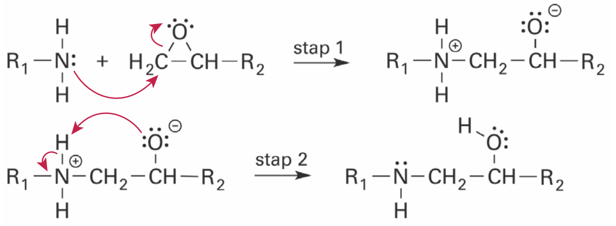


34 ammoniak
Het is een condensatiereactie waarbij NH_3 wordt afgesplitst (DET levert een H en ureum levert NH_2).

35 *Voorbeeld van een juist antwoord:*
In een elastisch materiaal zijn de moleculen niet exact aan hun plaats gebonden. Door verschuiven en draaien kunnen de moleculen aan het breukvlak (extra) waterstofbruggen gaan vormen met naastliggende moleculen. Bij hogere temperaturen zijn de trillingen en rotaties heftiger, zodat een mogelijke verandering in positie sneller wordt bereikt.
Doordat de plaatsen waar eerst waterstofbruggen mogelijk waren (zoals O-H en N-H bindingen), nu bezet zijn, kan de breuk niet meer hersteld worden.

Carbon

36



Het stikstofatoom van de amine is een beetje negatief (δ–) en daarom is de aminogroep een nucleofiel. Het vrije elektronenpaar (:) vormt in stap 1 een binding met het koolstofatoom (δ+) van het epoxide, waarbij de driering openspringt.
In stap 2 vindt (in een intramoleculaire zuur-basereactie) overdracht plaats van een H^+ ion van de positieve aminiumgroep naar het negatieve alcoholaation.

37 Zowel de C atomen als het O atoom in de epoxyring hebben een omringingsgetal 4. Daarbij horen hoeken van (ongeveer) 109°, terwijl de bindende elektronenparen in de driehoek gedwongen worden tot hoeken van (ongeveer) 60°.
Ook bij cyclopropaan is deze ringspanning bekend. Deze komt vrij als energie als bij een reactie de ring openspringt, zoals ook hier gebeurt.

38 1 mol DET ($C_4H_{13}N_3$) heeft een massa van $4 \cdot 12{,}01 + 13 \cdot 1{,}008 + 3 \cdot 14{,}01 = 103{,}17$ g (Binas 99). 1 mol DET bevat 5 mol H atomen die aan N vastzitten.

Volgens de definitie van AHEM (zie opgave) geldt dus: $AHEM = \frac{103{,}17}{5} = 21$ g

39 *Voorbeelden van juiste antwoorden:*
- Bij een grotere waarde van *n* zitten de reactieve groepen verder van elkaar af. Daardoor zullen er grotere afstanden tussen de bruggen komen die het netwerk vormen. Daardoor zal het netwerk minder star zijn en dus beter vervormbaar.
- De vervormbaarheid is afhankelijk van het aantal crosslinks tussen de ketens van het di-epoxide. Bij lange ketens (hoge waarde van *n*) is de dichtheid van die crosslinks kleiner, zodat bij grote stukken van de ketens slechts de veel zwakkere vanderwaalsbinding een rol speelt. Dit vergemakkelijkt de vervormbaarheid van de epoxyhars.

40 *Voorbeelden van juiste antwoorden:*
- Door de voorbehandeling krijgen de koolstofvezels polaire groepen en groepen die waterstofbruggen kunnen vormen. Hierdoor ontstaan veel sterkere bindingen tussen de geoxideerde koolstoflaagjes en de hars dan tussen de hars en (niet-geoxideerde) koolstoflaagjes met alleen vanderwaalsbindingen.
- De epoxyringen in de koolstofvezels kunnen reageren met de aanwezige O-H bindingen in de epoxyhars, waardoor de koolstofvezels met atoombindingen aan de hars vast komen te zitten.

Minder juist is het om bij het tweede antwoord de N-H bindingen te noemen, want in de ideale epoxyhars hebben die allemaal gereageerd.

6 Chemie van het leven (biochemie)

Salatrim, een vetvervanger

Omdat het eten van te veel vet schadelijk is voor de gezondheid, is de voedingsmiddelenindustrie al geruime tijd op zoek naar zogenoemde vetvervangers. Dit zijn stoffen die in de mond aanvoelen als plantaardige of dierlijke vetten, maar bij vertering in het lichaam minder energie leveren. Salatrim is zo'n vetvervanger en wordt verwerkt in koekjes en chocolade.
Salatrim bestaat uit een mengsel van triglyceriden. In de moleculen van deze triglyceriden is glycerol op minstens één positie veresterd met een verzadigd vetzuur met een lange koolstofketen en op minstens één positie met een (vet)zuur met een korte koolstofketen.
Hieronder is zo'n triglyceride schematisch weergegeven:

propaanzuur
stearinezuur
stearinezuur

triglyceride A

1 Geef de structuurformule van dit triglyceride.
– Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 67B.
– De koolwaterstofrest van stearinezuur mag worden weergegeven met $C_{17}H_{35}$.

Triglyceride A kan worden gevormd uit glyceryltristearaat (een triglyceride dat uitsluitend vetzuren met een lange koolstofketen bevat) en glyceryltripropanoaat (een triglyceride dat uitsluitend (vet)zuren met een korte koolstofketen bevat).
Deze twee soorten triglyceriden worden toegevoegd aan een oplossing van het enzym lipase. Er treedt dan een zogenoemde om-estering op:
De triglyceriden worden gehydrolyseerd tot glycerol en (vet)zuren en daaruit worden vervolgens nieuwe triglyceriden gevormd.
Na afloop is een mengsel ontstaan van triglyceriden waarbij de verschillende soorten (vet)zuren random zijn verdeeld over de verschillende triglyceriden. In dit mengsel komen onder andere glyceryltristearaat, glyceryltripropanoaat en triglyceride A voor.

2 Geef op eenzelfde wijze als voor triglyceride A is gedaan, de schematische aanduiding van drie andere triglyceriden die in dit mengsel voorkomen. Laat hierbij spiegelbeeldisomerie buiten beschouwing.

Het mengsel van triglyceriden dat na de om-estering uit het reactiemengsel wordt afgescheiden, is een homogeen mengsel en heeft nog een vrij groot smelttraject. Dat wil zeggen dat het verschil tussen de temperatuur waarbij het mengsel begint te smelten en de temperatuur waarbij het gehele mengsel is gesmolten vrij groot is.
Om het smelttraject te verkleinen wordt glyceryltripropanoaat door destillatie gescheiden van de rest van het mengsel. Dit resterende deel heet Salatrim en is door de verwijdering van glyceryltripropanoaat geschikt voor toepassingen in voedingsmiddelen.

3 Is glyceryltripropanoaat het destillaat of het residu bij de hierboven genoemde destillatie? Geef een verklaring op microniveau voor je antwoord.

Afbraak van vetzuren

Vetten zijn triglyceriden. Vetten uit voeding worden in het lichaam afgebroken. Dit gebeurt in twee stappen. Eerst vindt de hydrolyse van vetten tot onder andere vetzuren plaats. Zo wordt glyceryltripalmitaat bij volledige hydrolyse omgezet tot onder andere palmitinezuur ($C_{15}H_{31}COOH$).

4 Geef de reactievergelijking van de volledige hydrolyse van glyceryltripalmitaat.
– Noteer de koolwaterstofstaart van het palmitinezuur en palmitaat als $C_{15}H_{31}$.
– Gebruik structuurformules voor de organische stoffen en maak gebruik van Binas-tabellen 67G1 en 67G2.

Na deze hydrolyse worden de vetzuren verder afgebroken. Vetten vormen een belangrijke energiebron voor het lichaam. Tijdens de afbraak in het lichaam komt veel energie vrij. Een gram vet levert bij afbraak beduidend meer energie dan een gram koolhydraat of eiwit. De grootste hoeveelheid energie komt hierbij vrij door de afbraak van de vetzuren.
Het mechanisme van de afbraak van vetzuren is lange tijd onduidelijk gebleven. De reden was dat de reactieproducten van tussenstappen snel worden afgebroken en daarom niet konden worden aangetoond. De wetenschapper Franz Knoop bedacht hiervoor in 1904 een oplossing.
Knoop mengde carbonzuren met het voer van honden. Dit waren carbonzuren die van tevoren dusdanig waren bewerkt dat aan het koolstofatoom dat het verst verwijderd was van de carbonzuurgroep, een benzeenring was gekoppeld. De benzeenring zorgde ervoor dat het carbonzuurmolecuul niet volledig kon worden afgebroken. Er bleef steeds een gedeelte (met een benzeenring) over.
Hij voerde de proef uit met carbonzuren waarvan de moleculen verschillende ketenlengtes hadden. Hij verzamelde de urine van de honden gedurende 24 uur en analyseerde deze.

Hij vond de volgende resultaten:

experiment nummer	aan de honden toegediend	uitgescheiden via de urine
1	C_6H_5COOH	C_6H_5COOH
2	$C_6H_5CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
3	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH
4	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
5	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	C_6H_5COOH

Knoop stelde op basis van dit experiment de hypothese op dat de afbraak van vetzuren gefaseerd plaatsvindt: de koolstofketens van de vetzuurmoleculen worden telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter.

5 Leg uit dat de hypothese, dat de koolstofketens van de vetzuurmoleculen telkens twee koolstofatomen of een veelvoud daarvan korter worden, aansluit bij de resultaten van het bovenbeschreven experiment.

Knoop had hiermee een belangrijke stap in de ontrafeling van het afbraakmechanisme gezet. Later werd het afbraakmechanisme van vetzuren volledig opgehelderd. Daarbij bleek dat de stof co-enzym A een belangrijke rol in dit mechanisme speelt. In de structuurformule van co-enzym A is –S–H de reactieve groep. In het vervolg van de opgave wordt co-enzym A daarom als CoA–SH weergegeven.
In het reactieschema op de volgende bladzijde is het afbraakmechanisme schematisch weergegeven.
In dit schema wordt een aantal stoffen met hun afkortingen aangeduid.
Aan het begin van het afbraakmechanisme reageert een molecuul van het vetzuur met een molecuul co-enzym A tot een molecuul acyl-CoA.
Vervolgens wordt in vier stappen de koolstofketen twee koolstofatomen korter gemaakt. Eén van de eindproducten van deze vier stappen is een nieuw molecuul acyl-CoA met een koolstofketen die twee koolstofatomen minder bevat dan de koolstofketen van het oorspronkelijke acyl-CoA. Dit nieuwe molecuul acyl-CoA ondergaat dezelfde vier stappen. Deze reeks van vier stappen wordt steeds herhaald, totdat in de laatste stap twee moleculen acetyl-CoA ontstaan.

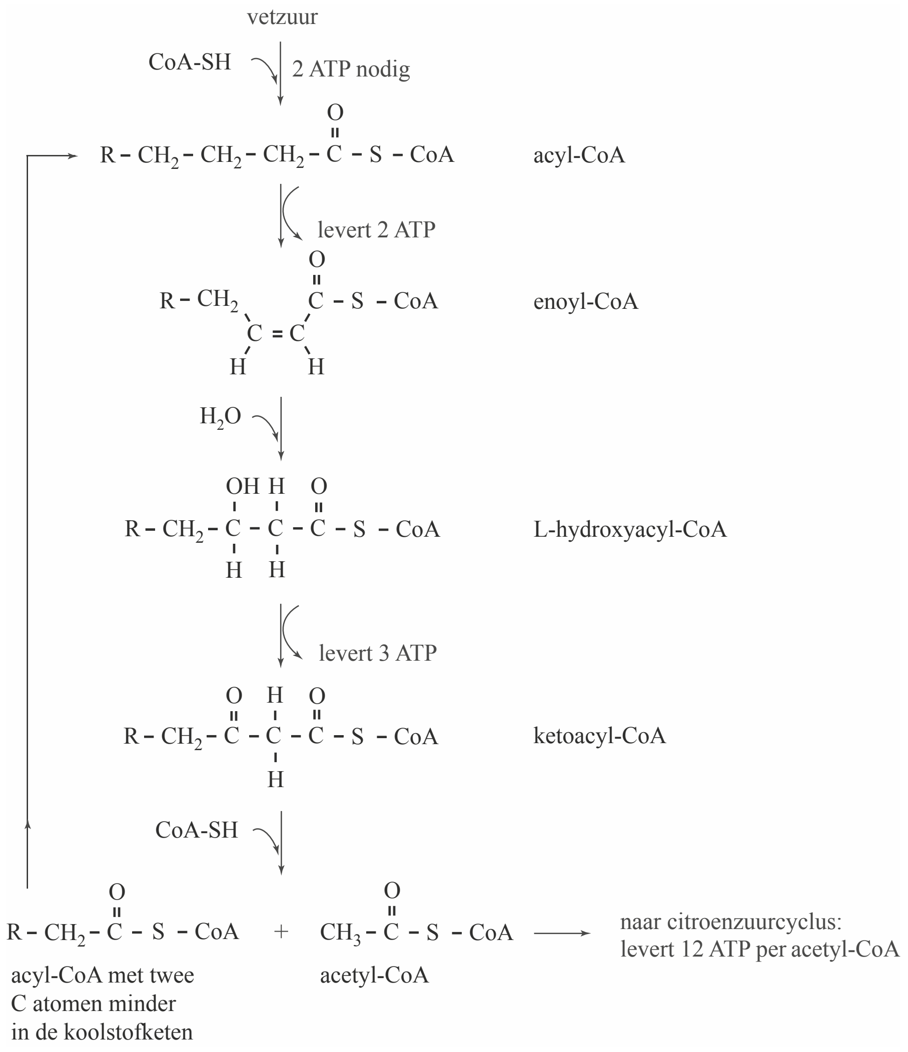
Van de stof enoyl-CoA is een stereo-isomeer mogelijk. In het afbraakmechanisme blijkt alleen de getekende stereo-isomeer van enoyl-CoA te ontstaan.

6 Teken de structuurformule van de andere stereo-isomeer van enoyl-CoA. Gebruik hiervoor een vergelijkbare schematische weergave als in het reactieschema, met R en S–CoA.

De vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA is een additiereactie. In principe kunnen vier additieproducten ontstaan. In dit afbraakmechanisme ontstaat er maar één.

7 Leg uit dat in principe vier producten in deze additiereactie mogelijk zijn.

8 Geef een verklaring voor het feit dat in dit afbraakmechanisme bij de vorming van hydroxyacyl-CoA uit enoyl-CoA slechts één additieproduct ontstaat.



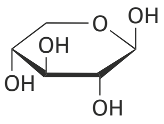
De omzetting van L-hydroxyacyl-CoA tot ketoacyl-CoA is een redoxreactie.

9 Leg aan de hand van de gegeven structuurformules van L-hydroxyacyl-CoA en ketoacyl-CoA uit of bij deze omzetting L-hydroxyacyl-CoA als oxidator of als reductor reageert.

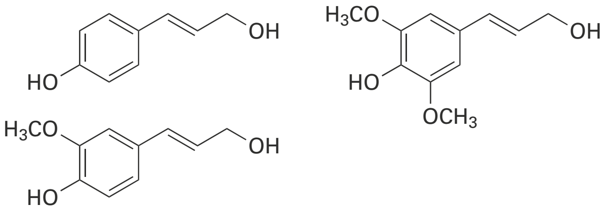
Bio-ethanol uit stro

Eerste-generatie bio-ethanol werd geproduceerd uit suiker, afkomstig van eetbare gewassen. Tweede-generatie bio-ethanol wordt geproduceerd uit oneetbare, houtachtige gewassen zoals stro. De voornaamste bestanddelen van stro zijn cellulose, hemicellulose en lignine.

Cellulose en hemicellulose zijn ketenpolymeren, opgebouwd uit monosachariden. Bij cellulose is dit uitsluitend het monosacharide glucose, een zogenoemd C6-sacharide, omdat er zes koolstofatomen in een glucosemolecuul zitten. Hemicellulose is daarentegen opgebouwd uit zowel C5- als C6-monosachariden. De monosachariden zijn op eenzelfde manier aan elkaar gekoppeld als bij cellulose. Het belangrijkste monosacharide in hemicellulose is xylose. De schematische structuurformule van xylose is hiernaast afgebeeld.



10 Teken de structuurformule van een fragment uit het midden van een (onvertakte) hemicellulose-keten. Het fragment moet uit twee xylose-eenheden zijn opgebouwd. Gebruik een vergelijkbare notatie zoals hierboven voor de structuurformule van xylose is gebruikt.
Lignine is een netwerkpolymeer. Het wordt in planten gevormd door een polymerisatie van verschillende monolignolen. De drie meest voorkomende monolignolen zijn hieronder weergegeven.



De biosynthese van monolignolen gaat uit van twee aminozuren.

11 Geef de namen van deze twee aminozuren die door planten gebruikt kunnen worden om monolignolen te produceren.

In een proeffabriek voor de tweede-generatie bio-ethanol wordt cellulose afkomstig van stro met behulp van enzymen afgebroken tot monosachariden. Hemicellulose wordt afgebroken tot sachariden met kortere ketens en lignine wordt in dit proces niet afgebroken.

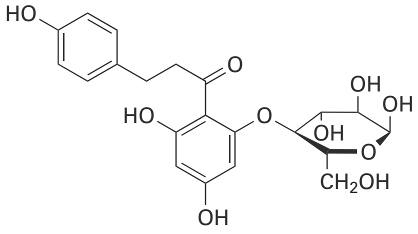
12 Geef een mogelijke verklaring voor het feit dat de enzymen die cellulose en hemicellulose afbreken, lignine niet kunnen afbreken.

Lactase

Lactose is het belangrijkste koolhydraat in melk. Het is een disacharide, waarvan de schematische structuurformule is te vinden in Binas-tabel 67F. De eerste stap in de omzetting van lactose in de spijsvertering is hydrolyse. Deze hydrolyse wordt gekatalyseerd door het enzym lactase. In het actieve centrum voor deze hydrolyse speelt een glutaminezuureenheid op positie 405 in het enzym een belangrijke rol. Deze eenheid wordt op positie 404 geflankeerd door een threonine-eenheid en op positie 406 door een asparagine-eenheid. De aminozuureenheid op positie 1 is het amino-uiteinde van het eiwitmolecuul.

13 Geef het hierboven beschreven fragment uit het enzym lactase in structuurformule weer.

Het is gebleken dat lactase behalve de hydrolyse van lactose, ook de hydrolyse van phlorizine katalyseert. Phlorizine komt onder andere voor in appels. De structuurformule van phlorizine kan als volgt worden weergegeven:



De hydrolyse van phlorizine verloopt op vergelijkbare wijze als de hydrolyse van een disacharide als lactose.

14 Geef de reactievergelijking voor de hydrolyse van phlorizine. Gebruik in je reactievergelijking dezelfde soort schematische structuurformules als in bovenstaande structuurformule.

Enzymen hebben een specifieke werking. Het feit dat lactase twee verschillende stoffen kan omzetten, lijkt hiermee in tegenspraak.

15 Geef een mogelijke verklaring voor het feit dat lactase deze twee verschillende stoffen kan omzetten.

Ontdekking van PKU

In 1934 bezocht de moeder van twee kinderen met een verstandelijke beperking de Noorse arts Asbjørn Følling. De moeder vond dat de urine van haar kinderen een afwijkende geur had en ze vermoedde dat die geur iets met de beperking van de kinderen te maken had. Vanwege de geur, die mogelijk op suikerziekte wees, voegde Følling aan de urine een paar druppels toe van een oplossing van ijzer(III)chloride ($FeCl_3$), een standaardtest voor suikerziekte. Indien iemand aan suikerziekte lijdt, kleurt de urine paars-rood. Følling nam echter een groene kleur waar, die na enkele minuten verdween.
Følling isoleerde uit de urine een witte vaste stof (stof X). Hij toonde vervolgens aan dat stof X de groenkleuring van de urine veroorzaakte en dat stof X niet aanwezig was in de urine van gezonde mensen.

Om de structuurformule van stof X te achterhalen, deed Følling nog enige andere experimenten.
Følling trok hieruit de conclusie dat stof X was ontstaan uit het aminozuur fenylalanine.

Bij gezonde mensen wordt fenylalanine in het lichaam grotendeels omgezet tot een ander aminozuur doordat in een molecuul fenylalanine een OH groep wordt aangebracht (hydroxyleren).

16 Geef de naam van het aminozuur dat ontstaat wanneer bij gezonde mensen fenylalanine door hydroxylering wordt omgezet.

Bij de kinderen vond de hydroxylering van fenylalanine kennelijk niet plaats. Følling vermoedde dat dit kwam door een genetische afwijking (mutatie) waardoor een voor de omzetting noodzakelijk enzym niet werkte. Het fenylalanine werd bij de kinderen kennelijk omgezet tot stof X. Omdat deze omzetting langzaam verloopt, hoopt fenylalanine zich op in het lichaam. Een gevolg daarvan is dat de hersenen en het zenuwstelsel worden aangetast. Deze genetische afwijking wordt reeds vele jaren phenylketonurie (PKU) genoemd.
Følling deed tot slot een onderzoek om na te gaan of gezonde mensen fenylalanine omzetten zonder dat daarbij stof X ontstaat. Hij kocht synthetisch gemaakte fenylalanine en nam een kleine hoeveelheid in.
Toen hij daarna een test met ijzer(III)chloride uitvoerde, kleurde zijn urine tegen zijn verwachting in groen. Ook bij geteste medewerkers kleurde de urine groen na het toevoegen van enkele druppels ijzer(III)chlorideoplossing. De verklaring voor deze waarneming kwam enige tijd later. Er zijn twee vormen van fenylalanine.

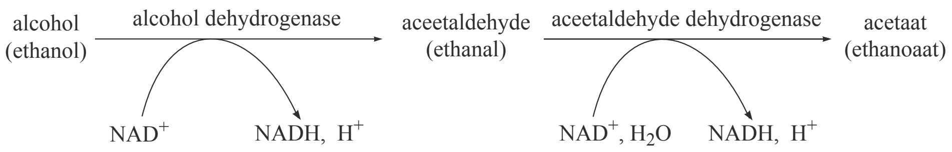
17 Leg aan de hand van de structuurformule van fenylalanine uit dat er twee vormen van deze stof bestaan.

18 Geef een mogelijke verklaring voor de groenkleuring van de urine van Følling en zijn medewerkers na inname van synthetisch gemaakte fenylalanine.

©ThiemeMeulenhoff

Alcoholintolerantie

Wanneer alcohol in het menselijk lichaam wordt afgebroken, gebeurt dat in een aantal stappen.
In de eerste stap reageert alcohol met nicotineamide-adenine-dinucleotide (meestal weergegeven met NAD^+) onder invloed van het enzym alcohol-dehydrogenase.
Het reactieproduct is ethanal. De niet-systematische naam van ethanal is aceetaldehyde.
Vervolgens reageert de aceetaldehyde door met NAD^+ onder invloed van het enzym aceetaldehyde-dehydrogenase.
Deze eerste twee stappen van het afbraakproces van alcohol worden vaak schematisch als volgt weergegeven:



Met behulp van dit schema kunnen van bovenstaande omzettingen de reactievergelijkingen worden afgeleid. Zo kan de omzetting van ethanol tot ethanal als volgt in een reactievergelijking worden weergegeven:

$$C_2H_5OH + NAD^+ \rightarrow CH_3CHO + NADH + H^+$$

19 Leg uit of bij deze omzetting NAD^+ als oxidator of als reductor reageert.

20 Geef de reactievergelijking van de omzetting van ethanal tot ethanoaat.
Gebruik hierbij:
- gegevens uit bovenstaande schematische weergave;
- structuurformules voor ethanal en ethanoaat;
- de afkortingen NAD^+ en NADH.

Bij de vorming van het enzym aceetaldehyde-dehydrogenase ontstaat eerst een polypeptide dat bestaat uit 517 aminozuureenheden. De eerste 17 aminozuureenheden hiervan vormen een zogenoemd signaalpeptide. Dit stukje eiwit zorgt ervoor dat het enzym de goede ruimtelijke structuur krijgt en wordt uiteindelijk afgesplitst (‘gesliced’). Het enzym aceetaldehyde-dehydrogenase bestaat dus uit 500 aminozuureenheden.

Een deel van de aminozuurvolgorde van aceetaldehyde-dehydrogenase is hieronder weergegeven:

aminozuur nummer		486		487		488
afkorting aminozuur	~	Thr	–	Glu	–	Val ~

21 Geef het hierboven weergegeven fragment uit het enzym aceetaldehyde-dehydrogenase in structuurformule weer.

©ThiemeMeulenhoff

Bij veel mensen wordt na alcoholconsumptie de alcohol wel omgezet tot ethanal, maar wordt de ethanal niet verder omgezet tot ethanoaat. Hierdoor hoopt de in het lichaam gevormde ethanal zich op. Dit veroorzaakt onder andere een misselijk, ziek gevoel. Het verschijnsel wordt alcoholintolerantie genoemd en komt onder andere in veel Aziatische landen voor.
Alcoholintolerantie wordt veroorzaakt door een zogenoemde puntmutatie: bij mensen met alcoholintolerantie is één basenpaar anders in het gen dat codeert voor de reeks van 517 aminozuren waaruit aceetaldehyde-dehydrogenase ontstaat, dan bij mensen die geen alcoholintolerantie hebben. Het eiwit dat bij mensen met alcoholintolerantie wordt gevormd, verschilt daardoor op één plaats van aceetaldehyde-dehydrogenase: op plaats 487 van het eiwit komt geen Glu maar Lys. Dit eiwit kan aceetaldehyde niet omzetten.

22 Geef de symbolen van het basenpaar van de puntmutatie, zowel voor het gen van mensen zonder alcoholintolerantie als voor het gen van mensen met alcoholintolerantie. Noteer je antwoord als volgt:

	zonder alcoholintolerantie	met alcoholintolerantie
base op coderende streng:	…	…
base op matrijsstreng:	…	…

Geef een verklaring voor je antwoord. Gebruik Binas 71 en gegevens uit deze opgave.

23 Leg uit wat het nummer is van het basenpaar van de puntmutatie in het gen dat codeert voor de reeks van 517 aminozuren.

Creutzfeldt-Jakob/BSE

Tijdens de spijsvertering worden eiwitten, bijvoorbeeld uit vlees, onder invloed van enzymen gehydrolyseerd. Daarbij worden peptidebindingen verbroken. Er ontstaan eerst kleinere peptideketens die soms zijn opgebouwd uit slechts enkele aminozuren, de zogenoemde oligopeptiden.
Twee enzymen die hierbij zijn betrokken, zijn trypsine en chymotrypsine.
Trypsine zorgt ervoor dat in eiwitketens na iedere arginine-eenheid en na iedere lysine-eenheid de peptidebinding aan de kant van de C=O groep wordt verbroken.
Chymotrypsine 'knipt' op dezelfde wijze de peptidebindingen naast fenylalanine-, tyrosine- en tryptofaaneenheden.
Zoogdieren hebben in hun lichaam een kleine hoeveelheid eiwit met een speciale functie, het zogenoemde prioneiwit. Deze eiwitsoort speelt een rol bij de overdracht van signalen tussen zenuwcellen.

Hieronder is van een prioneiwit van koeien de volgorde van de eerste 15 aminozuren gegeven:

H_2N – Met – Val – Lys – Ser – His – Ile – Gly – Ser – Trp – Ile – Leu – Val – Leu – Phe – Val 〰

24 Geef de structuurformule van het kleinste oligopeptide dat uit het bovenstaande fragment van 15 aminozuren ontstaat onder invloed van trypsine en chymotrypsine.

De gekke-koeien-ziekte (BSE) wordt veroorzaakt doordat de secundaire en tertiaire structuur van het prioneiwit van de koeien is veranderd. Prioneiwit met deze veranderde structuur veroorzaakt een domino-effect: ook andere moleculen van het prioneiwit veranderen van structuur. Veranderd prioneiwit wordt tijdens de spijsvertering niet afgebroken.
In vlees van koeien die zijn besmet met BSE bevindt zich dus veranderd prioneiwit. Wanneer mensen dit vlees binnenkrijgen, hoopt het veranderde prioneiwit zich op in het lichaam. Hierdoor verandert het menselijke prioneiwit ook van structuur.
Het veranderde prioneiwit stapelt zich op, vooral in de hersenen. Het normale hersenweefsel sterft langzaam af en er vormen zich vele, kleine holtes in de hersenen.
Dit is een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob.

25 Verklaar waarom het veranderde prioneiwit niet meer door enzymen kan worden gesplitst.

Er is ook een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob die niet door BSE wordt veroorzaakt maar door een genetische afwijking. De genetische code voor de vorming van prioneiwit is opgeslagen in het DNA van het zogenoemde PRNP gen. Onder een gen wordt hier verstaan de verzameling basenparen op het DNA die de informatie voor de volgorde van de aminozuren in een eiwit bevat.
Het DNA is opgebouwd uit twee strengen: de coderende streng en de matrijsstreng. Aan de matrijsstreng wordt het messenger-RNA (mRNA) gevormd.
In het DNA van het PRNP gen komt een zogenoemde puntmutatie voor: één basenpaar op het DNA is anders. Als gevolg van deze puntmutatie is in het mRNA ook één base anders en wordt op plaats 210 in het prioneiwit niet het aminozuur valine ingebouwd maar het aminozuur isoleucine. Hierdoor kan de fatale structuurverandering van het prioneiwit optreden.

26 Geef van de puntmutatie het symbool van de base die op de coderende streng en op de matrijsstreng van het DNA voorkomt en geef het symbool van de base die in het mRNA anders is. Doe dit zowel voor het normale PRNP gen als voor het afwijkende PRNP gen. Gebruik gegevens uit Binas 71 en gegevens uit deze opgave.
Noteer je antwoord als volgt:

	base op de coderende streng	base op de matrijsstreng	base op het mRNA
normaal	…	…	…
afwijkend	…	…	…

27 Leid af wat het nummer is van het basenpaar van de puntmutatie op het PRNP gen. Neem aan dat het basenpaar met nummer 1 tot het triplet behoort dat codeert voor het aminozuur met nummer 1.

Hints bij hoofdstuk 6

1 Vetten zijn triësters van (vet)zuren en glycerol (propaan-1,2,3-triol).

2 De gevraagde triglyceriden bevatten niet driemaal dezelfde zuurrest.

3 In het destillaat zit de stof met het laagste kookpunt.

4 Gebruik Binas 67G1.

5 Vergelijk de resultaten van de experimenten met elkaar.

7 Er is sprake van structuurisomerie en van spiegelbeeldisomerie.

9 Stel de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van L-hydroxyacyl-CoA in ketoacyl-CoA op.

10 Let op de standen van de OH groepen. Vergelijk het met andere polysachariden, zoals cellulose (Binas 67F3).

11 Gebruik Binas 67H1.

13 De threonine-eenheid komt dus links van de glutaminezuureenheid, de asparagine-eenheid rechts.

14 Bij de hydrolyse van phlorizine ontstaat onder andere een monosacharide.

15 Wat hebben beide omzettingen gemeen?

17 Denk aan de ruimtelijke structuur van fenylalanine.

18 Waarin kan een natuurlijke stof verschillen van een nagemaakte stof?

19 Een alcohol wordt omgezet in een aldehyde.

20 Ook dit is een redoxreactie met NAD^+ als oxidator. Zorg voor een kloppende lading.

21 Gebruik Binas 67H1.

22 Gebruik Binas 71G. Het gaat hier om de codons van het m-RNA.
Worden die afgelezen van de matrijsstreng of de coderende streng?

23 Plaats 487 van een aminozuur in aceetaldehydedehydrogenase komt overeen met plaats 504 in het polypeptide dat daaraan voorafgaat.

24 Waar wordt geknipt en welk oligopeptide is daardoor het kleinst?
Gebruik verder Binas 67H1.

25 Wat is karakteristiek voor de werking van enzymen?

26 Binas 71G geeft informatie over de basen op het mRNA. Begin daarmee.

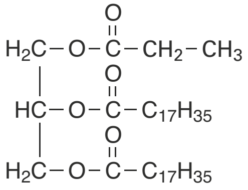
27 Voor codering van elk aminozuur in het prioneiwit zijn drie basen nodig.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij hoofdstuk 6

Salatrim, een vetvervanger

1 *Trigyceride A heeft de onderstaande structuurformule:*



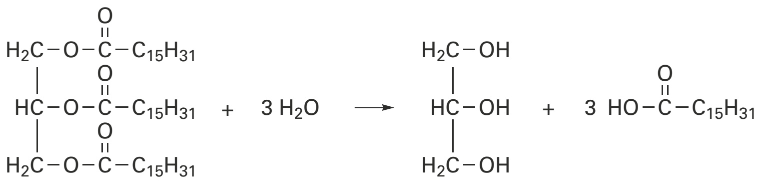
$–CH_2–CH_3$ mag ook geschreven worden als $–C_2H_5$.

2 *De overige triglyceriden bezitten een of twee ketens afkomstig van propaanzuur:*

stearinezuur	propaanzuur	propaanzuur
propaanzuur	propaanzuur	stearinezuur
stearinezuur	stearinezuur	propaanzuur

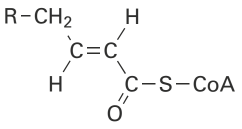
3 *Een voorbeeld van een juist antwoord:*
Door de kortere ketens, afkomstig van propaanzuur, zullen de vanderwaalsbindingen (tussen de moleculen) veel kleiner zijn dan bij de veel langere ketens die van stearinezuur afkomstig zijn. Naarmate de vanderwaalsbindingen sterker zijn, is het kookpunt van de stof hoger.
Glyceryltripropanoaat zal daardoor het laagste kookpunt hebben en is dus het destillaat.

Afbraak van vetzuren

4 

5 *Voorbeelden van een juist antwoord:*
- In de experimenten 3 en 4 worden de vetzuurmoleculen twee koolstofatomen korter en in experiment 5 vier. In de experimenten 1 en 2 wordt de koolstofketen niet korter. Er kan blijkbaar niet een afbraak van maar één koolstofatoom optreden. Dit is in overeenstemming met de hypothese van Knoop.
- De koolstofketen wordt in de experimenten 3, 4 en 5, twee of vier koolstofatomen korter, nooit drie. Ook het enkele C atoom tussen de benzeenring en de carbonzuurgroep in experiment 2 verdwijnt niet door afbraak. Dat er alleen even aantallen C atomen verdwijnen is in overeenstemming met de hypothese van Knoop.

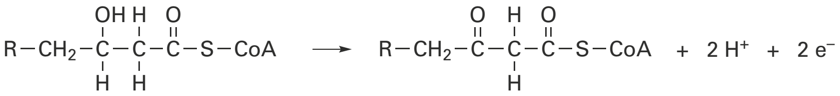
©ThiemeMeulenhoff

6 

7 Bij de additie van water kan de OH groep op twee verschillende C atomen (aan weerszijden van de dubbele binding) bevestigd worden. Bij beide mogelijkheden ontstaat er een molecuul met een asymmetrisch C atoom. Er zijn in beide gevallen dus twee spiegelbeeldisomeren. In totaal dus vier mogelijke reactieproducten.
Een asymmetrisch C atoom is met vier verschillende atomen of atoomgroepen omringd.

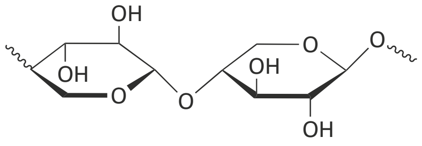
8 De reactie wordt door een enzym gekatalyseerd. Omdat enzymen een stereospecifieke werking hebben, ontstaat slechts één reactieproduct.

9 Bij de omzetting van L-hydroxylacyl-CoA tot ketoacyl-CoA ontstaan twee H^+ ionen. Er moeten dus ook twee elektronen vrijkomen, anders is de ladingsbalans niet kloppend. Het vrijkomen van elektronen toont aan dat L-hydroxylacyl-CoA een reductor (elektronendonor) is.
De reactievergelijking is de volgende:



Bio-ethanol uit stro

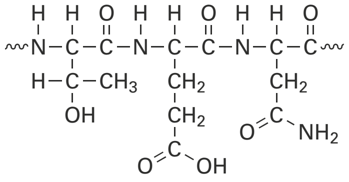
10 *Het fragment kan bijvoorbeeld als volgt worden weergegeven:*

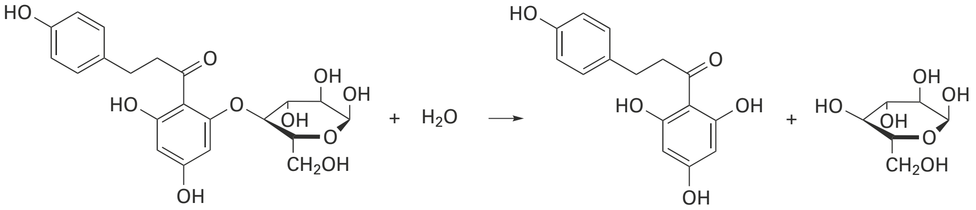


11 Mogelijke beginstoffen zijn fenylalanine en tyrosine.
Deze twee aminozuren bevatten hetzelfde aantal C atomen in de keten als de monolignolen en hebben daarmee de fenylgroep gemeen.

12 *Mogelijke antwoorden:*
- Enzymen zijn stereospecifiek. De structuur van lignine is heel anders dan die van cellulose en hemicellulose, dus kan hetzelfde enzym lignine niet afbreken.
- Vanwege de netwerkstructuur kan het enzym de juiste plekken in lignine niet bereiken om de hydrolysereactie te katalyseren.
- Vanwege de netwerkstructuur kan het enzym niet aan lignine binden en dus de reactie niet katalyseren.

Lactase

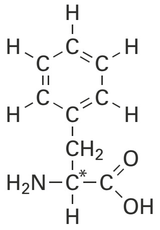
13 

14 

15 *Mogelijke antwoorden:*
- In een molecuul lactose en in een molecuul phlorizine komt een groep met dezelfde ruimtelijke structuur voor (de glucose-eenheid). Dat gedeelte van beide moleculen past kennelijk in het actieve centrum van het enzym.
- Het enzym bevat twee verschillende actieve centra (en kan daardoor twee verschillende reacties katalyseren).
- Beide reacties zijn hydrolysereacties waarbij een zelfde reactieproduct ontstaat (glucose).

Ontdekking van PKU

16 tyrosine
Fenylalanine met een hydroxygroep aan de ring kun je vinden in Binas 67H1.



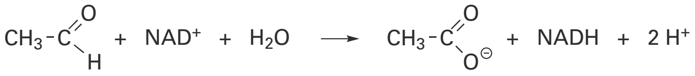
17 Rondom C-2 komen vier verschillende groepen voor.
Van fenylalanine bestaan dus twee spiegelbeeldisomeren (zie structuurformule hiernaast).

18 Enzymen hebben vaak een specifieke ruimtelijke werking (sleutel-slotprincipe). De natuurlijke vorm van fenylalanine wordt bij gezonde mensen wel gehydroxyleerd, maar het spiegelbeeldisomeer (dat alleen in synthetische fenylalanine voorkomt) niet. Dit isomeer wordt omgezet in stof X, zodat de urine groen verkleurt bij toevoeging van ijzer(III)chloride-oplossing.

Alcoholtolerantie

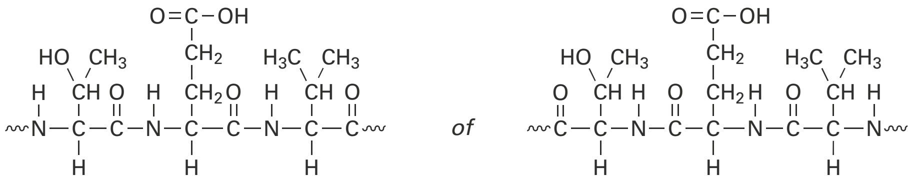
19 Bij de overgang van ethanol naar ethanal komen elektronen vrij:
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + 2\ H^+ + 2\ e^-$
Ethanol is hier een reductor. NAD^+ is dus een oxidator.
halfreactie van oxidator: $NAD^+ + H^+ + 2\ e^- \rightarrow NADH$

20 *Ook dit is een oxidatie van een koolstofverbinding:*



halfreactie van reductor: $CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 3\,H^+ + 2\,e^-$
halfreactie van oxidator: $NAD^+ + H^+ + 2\,e^- \rightarrow NADH$

21 *Er zijn in principe twee mogelijkheden (met aminogroep links beginnen heeft de voorkeur):*



22

	zonder alcoholintolerantie	met alcoholintolerantie
base op coderende streng:	G	A
base op matrijsstreng:	C	T

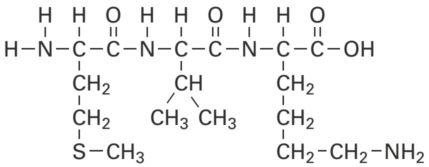
De codons voor glutaminezuur zijn GAA en GAG, die voor lysine (Lys) zijn AAA en AAG. Glu (zonder) en Lys (met) verschillen dus bij de eerste base van het betreffende codon. De basen C respectievelijk T op de matrijsstreng vormen vaste basenparen met G respectievelijk A op de coderende streng (zie Binas 71 B, C of E).

23 *Mogelijke antwoorden:*

- Plaats 487 van een aminozuur in aceetaldehydedehydrogenase komt overeen met plaats 504 in het polypeptide dat daaraan voorafgaat. De voorafgaande 503 aminozuren zijn gecodeerd door 3 · 503 = 1509 basen. De puntmutatie treedt op bij de eerste base van het codon van aminozuur 504. De puntmutatie betreft dus base 1509 + 1 = 1510.
- De puntmutatie treedt op bij de eerste base van het codon van aminozuur 487 in aceetaldehydedehydrogenase. De voorafgaande 486 aminozuren zijn gecodeerd door 3 · 486 = 1458 basen. De puntmutatie betreft dus base 1459 van het gen dat codeert voor aceetaldehydedehydrogenase. Het gen dat codeert voor de reeks van 517 aminozuren bevat 3 · 17 = 51 extra basen (voor het signaalpeptide), dus daarin ligt de puntmutatie bij basenummer 1459 + 51 = 1510.

Creutzfeldt-Jacob / BSE

24 *Geknipt zal worden rechts van Lys (3 aminozuren, zie hieronder), rechts van Trp (6 aminozuren) en rechts van Phe (5 aminozuren).*



25 Hier geldt het sleutel-slotprincipe: het eiwit kan alleen worden omgezet door het bijbehorende enzym als het precies in de holte van het actieve centrum past.
Een eiwit dat (op een essentiële plek) veranderd is, voldoet niet aan deze eis en zal dan niet omgezet kunnen worden.

26 *Volgens Binas 71G verschillen de codons in het mRNA voor valine en isoleucine bij de eerste base (G respectievelijk A). De basen op de twee DNA-strengen moeten complementair zijn:*

	base op de coderende streng	base op de matrijsstreng	base op het mRNA
normaal	G	C	G
afwijkend	A	T	A

27 Er zijn drie basen nodig voor het coderen van een aminozuur, dus voor de eerste 209 aminozuren van het prioneiwit zijn 3 · 209 = 627 basen nodig.
Aan het begin van het codon voor aminozuur 210 zit de puntmutatie, dus op plaats 628 van het PRNP gen.

7 Chemische industrie en milieu

Duurzaam cement

Voor het gebruik in beton en metselspecie wordt wereldwijd jaarlijks meer dan $3 \cdot 10^9$ ton cement geproduceerd. Portlandcement is de meest gebruikte soort cement. De productie van Portlandcement start met de calcinatie van kalksteen in een zogenoemde cementoven. Bij een temperatuur van 1100 K ontleedt kalksteen (calciumcarbonaat) volgens onderstaande reactievergelijking.

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

De productie van 1,0 ton cementklinker zorgt voor een uitstoot van 0,80 ton CO_2.
Een groot deel daarvan komt vrij als het reactieproduct van de calcinatie.
Een ander deel van de CO_2 uitstoot komt niet vrij als reactieproduct in de calcinatie, maar wordt veroorzaakt doordat in de cementovens de temperatuur zeer hoog is, tot maximaal 1500 K. Bij deze hoge temperatuur verloopt de vorming van de cementklinker. De calcinatie en de vorming van cementklinker zijn beide endotherm.

Om de CO_2 uitstoot bij de productie van cement te beperken zoekt men naar alternatieven voor Portlandcement. Het bedrijf Novacem heeft een nieuw proces ontwikkeld, waarbij met andere grondstoffen wordt gewerkt.
In de bijlage bij vraag 3 is een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van het zogeheten Novacemcement na de opstartfase weergegeven. In het productieproces wordt de verpoederde grondstof serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) in reactor R1 gemengd met water. Onder hoge druk en bij T = 440 K wordt serpentine met CO_2 vrijwel volledig omgezet tot magnesiumcarbonaat ($MgCO_3$), siliciumdioxide (SiO_2) en nog een andere stof. Deze reactie is exotherm en omkeerbaar.

1 Geef de vergelijking van de reactie van CO_2 met serpentine.
Neem aan dat geen van de betrokken vaste stoffen oplost in het water.

De verblijftijd in R1 is zo gekozen dat zich een evenwicht kan instellen.
In het mengsel dat R1 verlaat, bevindt zich dan nog een klein percentage serpentine.

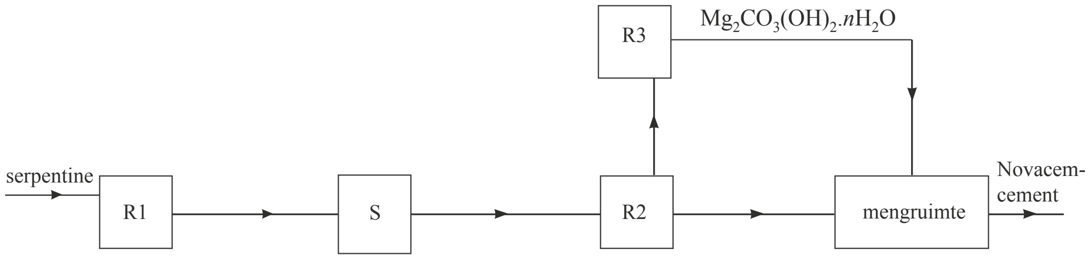
2 Leg uit of zich in het mengsel dat R1 verlaat een groter of kleiner percentage serpentine bevindt als de temperatuur in R1 hoger is dan 440 K.

De uit R1 afkomstige vaste stoffen worden in ruimte S gescheiden van het water.
De vaste stoffen worden naar reactor R2 geleid, waar het magnesiumcarbonaat volledig reageert tot magnesiumoxide en koolstofdioxide (T = 970 K, $p = p_0$).
Deze reactie is endotherm.
Van de uit R2 afkomstige vaste stoffen wordt de helft direct naar een mengruimte gevoerd. De andere helft wordt naar reactor R3 geleid, waar het magnesiumoxide in een exotherme reactie bij kamertemperatuur volledig reageert met water en CO_2 tot zogenoemd gehydrateerd magnesiumcarbonaat ($Mg_2CO_3(OH)_2.nH_2O$).
In een mengruimte worden vervolgens bij kamertemperatuur de vaste stoffen afkomstig uit R2 en R3 gemengd. Dit mengsel heet Novacemcement.
Voor het gehele proces hoeft geen water van buitenaf te worden aangevoerd.

3 Teken in het blokschema (zie bijlage) de ontbrekende stofstromen.
- Zet bij alle stofstromen de stof(fen) die daarbij hoort (horen).
- Stofstromen voor serpentine hoeven niet te worden weergegeven.
- Houd rekening met het feit dat men, waar mogelijk, stoffen recirculeert.

©ThiemeMeulenhoff

uitwerkbijlage bij vraag 3

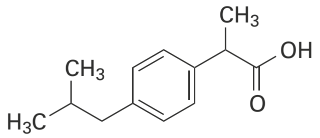


Zowel de CO_2 uitstoot als het energieverbruik zijn bij de productie van Novacemcement lager dan bij de productie van Portlandcement.

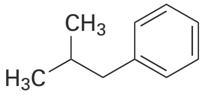
4 Leg uit dat zowel de CO2 uitstoot als het energieverbruik bij de productie van Novacemcement lager is dan bij de productie van Portlandcement.
- Noem daarbij twee aspecten waarin het energieverbruik van beide processen verschilt.
- Noem daarbij één aspect waarin de CO_2 uitstoot van beide processen verschilt.

Twee syntheses van ibuprofen

Ibuprofen is een pijnstiller, die in grote hoeveelheden wordt gemaakt. Hieronder is de schematische structuurformule van ibuprofen weergegeven.



Er bestaan verschillende methodes om ibuprofen te synthetiseren. In de zestiger jaren van de vorige eeuw is de zogenoemde 'Brown-synthese' ontwikkeld. Deze synthese bestaat uit zes reactiestappen en heeft als belangrijkste beginstof iso-butylbenzeen, waarvan de schematische structuurformule als volgt is:



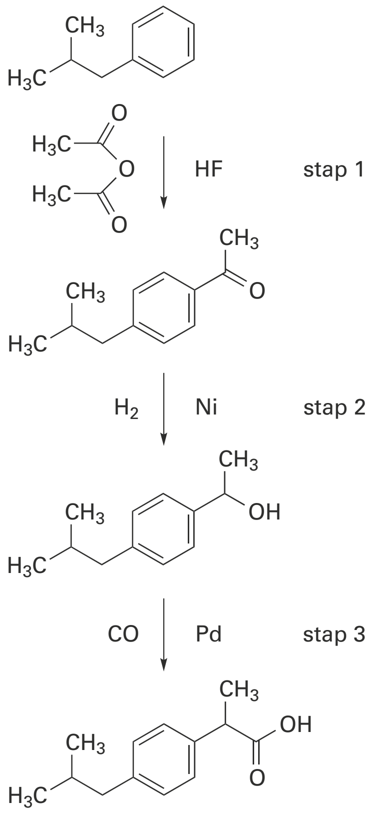
©ThiemeMeulenhoff

Een belangrijk aspect van een synthese is het rendement van het proces. Wanneer een proces uit meerdere reactiestappen bestaat, heeft dat vaak een verlaging van het rendement tot gevolg. Zo is het totale rendement van de Brown-synthese 53%.

5 Bereken hoeveel gram ibuprofen kan worden bereid uit 50,0 g iso-butylbenzeen, als het rendement van het gehele proces 53% is. Neem aan dat alle andere beginstoffen in overmaat aanwezig zijn en dat de molverhouding iso-butylbenzeen : ibuprofen gelijk is aan 1 : 1.

Een ander belangrijk kenmerk van een synthese is de zogenoemde atoomefficiëntie, ook wel atoomeconomie genoemd. De atoomefficiëntie van de Brown-synthese is vrij laag.
Een synthese met een duidelijk hogere atoomefficiëntie is de zogenoemde BHC-synthese. Ook in deze synthese is iso-butylbenzeen de beginstof. De BHC-synthese is korter dan de Brown-synthese: hij bestaat uit drie reactiestappen die hierna schematisch zijn weergegeven.

BHC-synthese



ibuprofen

In deze weergave van de BHC-synthese zijn schematische structuurformules gebruikt. Links naast de reactiepijlen staan de reactanten weergegeven en rechts de katalysatoren (HF, Ni en Pd). Alle reactanten reageren in de molverhouding 1 : 1.
In het schema is één stof, die tijdens één van de reactiestappen ontstaat, niet aangegeven.

6 Geef aan in welke stap van de BHC-synthese die stof ontstaat en geef de structuurformule van die stof. Noteer je antwoord als volgt:
In stap … ontstaat ook nog …

De BHC-synthese van ibuprofen heeft een veel hogere atoomefficiëntie dan de Brown-synthese. Dat is één van de redenen waarom de BHC-synthese als een ‘groene’ synthese wordt aangeduid.

7 Bereken de atoomefficiëntie van de BHC-synthese van ibuprofen.

Twee leerlingen, Julia en Thomas, doen in het kader van een werkstuk over ‘Groene chemie’ een literatuuronderzoek naar beide syntheses (de Brown-synthese en de BHC-synthese) van ibuprofen. In dat werkstuk vergelijken ze onder andere de rendementen en atoomefficiënties van beide processen. Ze stellen zich daarbij de volgende vragen:
‘Als een proces een hoge atoomefficiëntie heeft, heeft het dan ook een hoog rendement?’ en omgekeerd: ‘Als een proces een hoog rendement heeft, is de atoomefficiëntie dan ook hoog?’

8 Geef een beschouwing waarin je een onderbouwd antwoord geeft op bovenstaande vragen.

Bereiding van ureum

Ureum, $H_2N{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}NH_2$, en ammoniumnitraat zijn beide stikstofmeststoffen.
Ureum is minder gevaarlijk dan het explosieve ammoniumnitraat.

9 Is het massapercentage N in ureum hoger dan, of gelijk aan, of lager dan het massapercentage N in ammoniumnitraat? Geef een verklaring voor je antwoord.

In de industrie wordt ureum gemaakt uit de grondstoffen koolstofdioxide en ammoniak. De synthese verloopt in twee reactiestappen.
In de eerste stap ontstaat, in een evenwichtsreactie, de stof ammoniumcarbamaat:

$$CO_2 + 2\,NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{ammoniumcarbamaat}}{H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONH_4} \qquad \text{(evenwicht 1)}$$

In de tweede stap wordt het ammoniumcarbamaat omgezet tot ureum en water. Ook dit is een evenwichtsreactie:

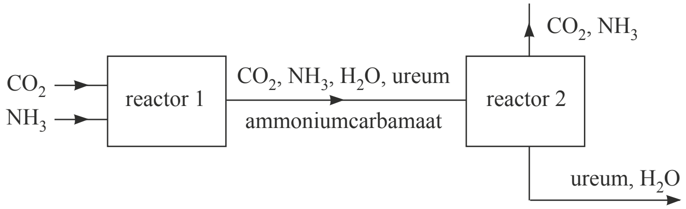
$$H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONH_4 \rightleftharpoons H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O \qquad \text{(evenwicht 2)}$$

Beide stappen verlopen in één reactievat. De omstandigheden in het reactievat zijn zodanig dat ammoniumcarbamaat en ureum vloeibaar zijn.
De reactie naar rechts van evenwicht 1 is exotherm.
De reactie naar rechts van evenwicht 2 is endotherm.

In een bepaald type ureumfabriek worden koolstofdioxide en ammoniak in de mol verhouding $CO_2 : NH_3$ = 1,00 : 2,95 in de reactor geleid. Onder de omstandigheden die in de reactor heersen, wordt 60% van het koolstofdioxide omgezet.

10 Bereken de molverhouding $CO_2 : NH_3$ waarin deze stoffen de reactor verlaten.

Hieronder is een deel van het blokschema weergegeven van deze ureumsynthese.



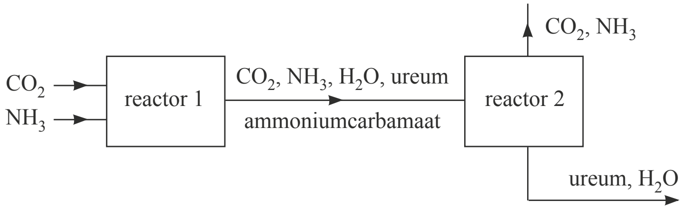
In reactor 1 vinden de beide hiervoor vermelde evenwichtsreacties plaats (evenwicht 1 en evenwicht 2). Vanwege de optredende evenwichten komt uit reactor 1 een mengsel van koolstofdioxide, ammoniak, water, ureum en ammoniumcarbamaat. De omstandigheden in reactor 2 zijn zodanig dat het ammoniumcarbamaat hierin wordt omgezet tot ammoniak en koolstofdioxide: evenwicht 1 loopt af naar links. Doordat de omstandigheden in reactor 2 verschillen van de omstandigheden in reactor 1, wordt ook de ligging van evenwicht 2 beïnvloed. De reacties van evenwicht 2 verlopen echter veel langzamer dan de reacties van evenwicht 1, daarom mag worden aangenomen dat de omzetting van ammoniumcarbamaat tot koolstofdioxide en ammoniak de enige reactie is die in reactor 2 plaatsvindt.

11 Hoe moeten de omstandigheden in reactor 2 zijn om te bewerkstelligen dat hierin het ammoniumcarbamaat wordt omgezet tot koolstofdioxide en ammoniak? Bespreek twee factoren. Geef een verklaring voor je antwoord.

Uit het mengsel dat in reactor 2 ontstaat, zijn het koolstofdioxide en de ammoniak gemakkelijk te scheiden van het ureum en het water. Het koolstofdioxide en de ammoniak wil men terugvoeren naar reactor 1. Om technische redenen is het echter noodzakelijk om deze gassen eerst te scheiden en ze vervolgens afzonderlijk terug te voeren naar reactor 1. Om het koolstofdioxide en de ammoniak van elkaar te scheiden, leidt men deze gassen in een reactor, reactor 3. In deze reactor wordt tevens een oplossing van zwavelzuur geleid. De ammoniak reageert in deze oplossing, het koolstofdioxide niet.
De oplossing die in reactor 3 ontstaat, wordt naar een volgende reactor, reactor 4, geleid. In reactor 4 wordt tevens een oplossing van NaOH geleid. Bij de reactie die in reactor 4 optreedt, komt de ammoniak weer vrij.

12 Maak het blokschema af in de bijlage hieronder.
- Gebruik daarvoor:
  - een blok voor reactor 3;
  - een blok voor reactor 4;
  - lijnen met pijlen voor stofstromen die reactor 3 en reactor 4 ingaan en verlaten.
- Zet bij de zelfgetekende stofstromen de formules van de stoffen of soorten deeltjes die bij die stofstromen horen.

bijlage bij vraag 12



Door het recyclen van het koolstofdioxide en de ammoniak, is het rendement van de productie van ureum uit beide stoffen 100%. De atoomeconomie van het proces is echter lager dan 100%.

13 Leg uit waarom de atoomeconomie lager is dan 100%. Noem daarbij ten minste twee stoffen.

Grondstoffen van stanyl®

Stanyl® is een hittebestendig polymeer dat bij ongeveer 300 °C vloeibaar wordt. Het is een condensatiepolymeer van de monomeren hexaandizuur en butaan-1,4-diamine. Het butaan-1,4-diamine wordt in een aantal stappen bereid. In de laatste stap wordt butaan-1,4-diamine bereid uit waterstof en butaan-1,4-dinitril ($N{\equiv}C–CH_2–CH_2–C{\equiv}N$).

14 Bereken hoeveel m^3 waterstof (T = 298 K, $p = p_0$) minimaal nodig is om 1,0 ton butaan-1,4-diamine te produceren uit butaan-1,4-dinitril. Een ton is 10^3 kg.

Hexaandizuur kan op meerdere manieren worden bereid. De bereiding van hexaandizuur door cyclohexanol ($C_6H_{12}O$) te laten reageren met geconcentreerd salpeterzuur noemen we in deze opgave proces 1.
De halfreactie van het salpeterzuur is hieronder gegeven.

$$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

15 Geef de vergelijking van de halfreactie van de omzetting van cyclohexanol tot hexaandizuur. Gebruik molecuulformules. In de vergelijking van de halfreactie komen ook H_2O en H^+ voor.

16 Leid met behulp van beide halfreacties de vergelijking van de totaalreactie voor proces 1 af.

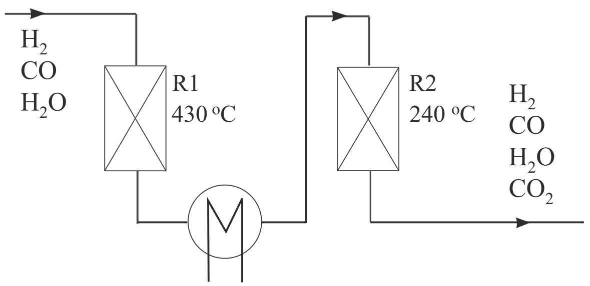
In proces 1 wordt HNO_2 gevormd. Deze stof ontleedt bij de procesomstandigheden tot onder andere NO. De atoomefficiëntie (atoomeconomie) van proces 1 bedraagt 41,49%.
Een andere methode om hexaandizuur te maken (proces 2) is de reactie van cyclohexeen met waterstofperoxide (H_2O_2). Cyclohexeen reageert hierbij in een molverhouding van 1 : 4 met waterstofperoxide. Behalve hexaandizuur ontstaat hierbij alleen water.

17 Bereken de atoomefficiëntie (atoomeconomie) van proces 2.

18 Geef twee argumenten die gebruikt kunnen worden als een keuze tussen proces 1 en proces 2 moet worden gemaakt.
Geef argumenten gebaseerd op informatie uit deze opgave en/of Binas-tabel 97A.

Duurzame ammoniak

Ammoniak wordt in Europa vooral geproduceerd uit stikstof en methaan.
Methaan treedt in het proces op als energiebron maar ook als bron van waterstof-atomen. Om waterstof te produceren uit methaan wordt bij hoge temperatuur en druk methaan in reactie gebracht met water en zuurstof.
Hierbij wordt een gasmengsel van CO, H_2O en H_2 verkregen. Om een groot deel van het aanwezige CO te verwijderen, wordt vervolgens in twee reactoren de zogeheten gas-shiftreactie uitgevoerd.
In onderstaande figuur is weergegeven hoe dit deel van het proces wordt uitgevoerd.
Zowel in R1 als in R2 is een katalysator aanwezig en heerst een hoge druk.



In beide reactoren treedt onderstaand evenwicht op.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

In de gasstroom na R1 bedraagt het volumepercentage CO nog 2-4% en na R2 is er nog 1% CO.

19 Leg uit of de reactie naar rechts van dit evenwicht exotherm of endotherm is.

20 Geef aan welk doel de hogere temperatuur in R1 heeft.

De waterstof afkomstig uit R2 wordt in een aantal stappen afgescheiden van de rest van het gasmengsel. Allereerst wordt water afgescheiden.
Daarna wordt CO_2 gescheiden van de overige gassen.

21 Leg uit op welke wijze CO_2 kan worden afgescheiden uit het gasmengsel dat is ontstaan na het verwijderen van water uit het gasmengsel afkomstig van R2.

De gezuiverde waterstof wordt in een volgende reactor in reactie gebracht met stikstof. Het totaalproces van de productie van ammoniak uit onder andere methaan kan worden weergegeven met onderstaande reactievergelijking (reactie 1):

$$0{,}40\ CH_4 + 0{,}050\ O_2 + 0{,}70\ H_2O + 0{,}50\ N_2 \rightarrow 0{,}40\ CO_2 + 1{,}0\ NH_3$$

Als in een proces deze molverhoudingen worden toegepast, is het proces ongeveer energieneutraal. Dat betekent dat vrijwel geen extra energie nodig is of overtollige warmte ontstaat.

22 Bereken het energie-effect van het totaalproces volgens reactie 1 per mol gevormde ammoniak.
Neem aan dat H_2O in gasvorm aanwezig is. Rond bij deze berekening niet tussentijds af en geef je antwoord in twee significante cijfers.

In de praktijk blijkt dat de meest efficiënte ammoniakfabrieken 25% meer energie nodig hebben dan wat op basis van reactie 1 kan worden berekend. In het proces wordt dan ook 25% meer methaan per mol ammoniak gebruikt. De extra hoeveelheid methaan levert dan de benodigde energie.

23 Geef de vergelijking van reactie 1 voor de praktijksituatie.

24 Bereken de E-factor voor de bovengenoemde praktijksituatie (zie vorige vraag). Ga er daarbij vanuit dat er geen andere producten ontstaan en dat de reactie aflopend is.

De waterstof die nodig is voor de productie van ammoniak kan ook worden verkregen uit andere processen. In onderstaande tabel is het relatieve energieverbruik weergegeven voor de productie van waterstof uit een aantal grondstoffen.
In de reacties zijn de grondstoffen zware stookolie en nafta weergegeven met de gemiddelde verhouding tussen het aantal C atomen en het aantal H atomen in deze grondstoffen.

grondstof (proces)	reactie	relatief energie-verbruik
kolen	$C + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + CO_2$	170%
zware stookolie	$CH + 2\ H_2O \rightarrow 2½\ H_2 + CO_2$	135%
nafta	$CH_2 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ H_2 + CO_2$	104%
aardgas	$CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ H_2 + CO_2$	100%

Zware stookolie en nafta zijn producten afkomstig van de destillatie van aardolie.
Als onvoldoende aardgas beschikbaar is, kan aan de hand van de tabel een afweging worden gemaakt tussen de grondstoffen zware stookolie en nafta.

25 Leg uit welke van de twee grondstoffen, zware stookolie of nafta, de voorkeur verdient voor de productie van waterstof.
Geef twee argumenten op basis van de tabel.

Onderzocht is of het mogelijk is om gedroogd houtafval als duurzaam alternatief voor methaan te gebruiken voor de productie van ammoniak. In het onderzoek leverde 2,7 kg houtafval voldoende waterstof voor de productie van 1,0 kg ammoniak.
De omzetting van alle koolstof uit het houtafval leidt uiteindelijk tot een CO_2 uitstoot van 3,3 kg CO_2 per kg ammoniak.

26 Laat door berekening zien dat de omzetting van alle koolstof uit het houtafval leidt tot een CO_2 uitstoot van 3,3 kg CO_2 per kg ammoniak.
Gebruik onder andere de volgende gegevens:
- Het vochtgehalte van het houtafval bedroeg 35 massa%.
- Gedroogd houtafval bevat 51 massa% koolstof.

In het onderzoek is met behulp van modellen berekend dat de CO_2 uitstoot bij de productie van ammoniak uit aardgas 1,9 kg CO_2 per kg ammoniak bedraagt.
De productie van ammoniak uit houtafval levert een CO_2 uitstoot van 4,1 kg CO_2 per kg ammoniak.
In de modellen is ook de CO_2 uitstoot die optreedt buiten de ammoniakfabriek opgenomen. Op basis van de gemodelleerde CO_2 uitstoot van beide processen kan worden berekend dat houtafval een lagere bijdrage levert aan het versterkte broeikaseffect dan aardgas.

27 Voer de volgende opdrachten uit:
- Bereken hoeveel kg CO_2 per kg ammoniak netto wordt bespaard door gebruik te maken van houtafval.
- Licht je berekening toe.

28 Op grond van welke (twee) uitgangspunten van de groene chemie zou je het proces uitgaande van houtafval duurzamer kunnen noemen dan het proces uitgaande van methaan? Geef een toelichting.

29 Op grond van welk uitgangspunt van de groene chemie zou je ook het omgekeerde kunnen beweren? Geef een toelichting.

©ThiemeMeulenhoff

Hints bij hoofdstuk 7

1 Maak Mg, Si en C kloppend en bepaal dan de formule van de andere stof die ontstaat.

2 Als de temperatuur toeneemt, verschuift een evenwicht naar de endotherme kant.

3 Er worden twee moleculaire stoffen gerecirculeerd.

4 Vergelijk de energie-effecten van de verschillende reacties in de beide processen.

5 De molecuulformule van benzeen is C_6H_6.

6 De stoffen rechts van de reactiepijlen nemen niet deel aan de reactie.

7 Gebruik je antwoord op vraag 6.

8 Rendement is afhankelijk van nevenreacties en stofverlies.

9 Gebruik bij je berekening de twee molecuulformules.

10 Ga bijvoorbeeld uit van 100 mol CO_2.

11 Welke factoren kunnen evenwicht 1 naar links laten verschuiven?

12 Gebruik de tekst boven deze vraag.

13 Welke stoffen in het proces dragen niet direct bij aan de hoeveelheid ureum?

14 Hoeveel mol H_2 is nodig bij het maken van 1 mol butaan-1,4-diamine?
Hoeveel mol H_2 is dan nodig voor 1,0 ton butaan-1,4-diamine?

15 Bepaal uit de structuurformule van hexaandizuur de benodigde molecuulformule.

16 Bij het samenvoegen van halfreacties tot een totale reactievergelijking streep je de elektronen en overeenkomende deeltjes voor en na de pijl weg.

17 Voor het begrip atoomeconomie raadpleeg je Binas 37H en 97E. Begin met het opstellen van de reactievergelijking.

18 Wat zijn gunstige eigenschappen van een proces en welke zijn ongunstig?

19 Vergelijk de evenwichtsligging na beide reactoren.

21 In welke stofeigenschappen verschilt CO_2 van CO en H_2?

22 De reactiewarmte bereken je met behulp van vormingswarmten.

23 25% meer CH_4 dan in de reactievergelijking staat, betekent uitgaan van 0,50 mol CH_4.

24 In de reactievergelijking van 23 is het rendement al verwerkt.

25 Noem alleen (twee) verschillen die in de tabel zichtbaar zijn.

26 Ga uit van 2,7 kg (vochtig) houtafval.

27 Hier speelt het verschil tussen fossiele en hernieuwbare brandstoffen.

28 Gebruik Binas 97F.

©ThiemeMeulenhoff

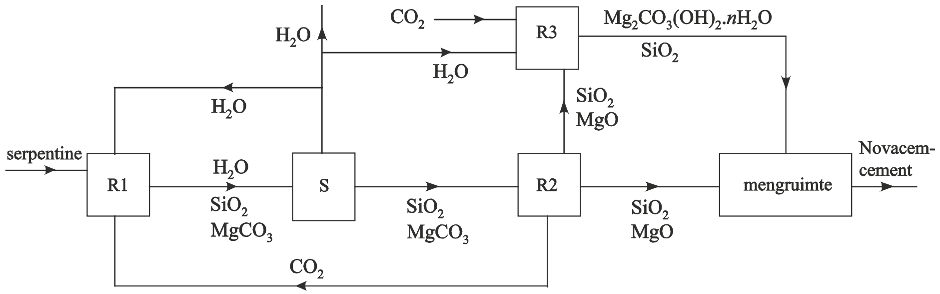
Uitwerkingen bij hoofdstuk 7

Duurzaam cement

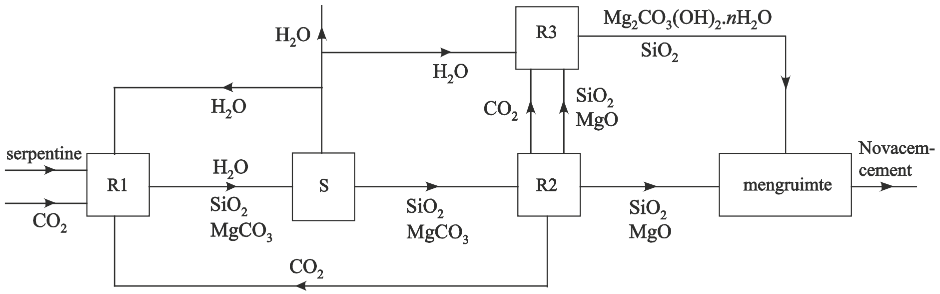
1 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3\ CO_2 \rightarrow 3\ MgCO_3 + 2\ SiO_2 + 2\ H_2O$

2 De omzetting van serpentine (de reactie naar rechts) is exotherm (gegeven).
Bij hogere temperatuur verschuift een evenwicht naar de endotherme kant. Dat is bij deze reactie naar links. Er wordt minder serpentine omgezet / meer serpentine teruggevormd en het percentage serpentine zal dan dus groter zijn.

3



of



Als je geen uitstroom van water hebt getekend, is het ook goed.

4 Energiegebruik *(twee aspecten)*
- Bij de productie van Novacemcement is de temperatuur maximaal 970 K, terwijl bij de productie van Portlandcement de temperatuur maximaal 1500 K is.
- Bij de productie van Novacemcement komt energie vrij in twee reacties. Hierdoor is terugvoer van warmte mogelijk van een exotherm proces naar een endotherm proces.
  De reacties die verlopen bij de productie van Portlandcement zijn allemaal endotherm.

CO_2 uitstoot *(één aspect)*
Bij de productie van Novacemcement wordt netto CO_2 opgenomen terwijl bij de productie van Portlandcement uitsluitend CO_2 uitstoot optreedt.

Twee syntheses van ibuprofen

5 1 mol iso-butylbenzeen ($C_{10}H_{14}$) heeft een massa van $10 \cdot 12{,}01 + 14 \cdot 1{,}008 = 134{,}2$ g (Binas 99). 50,0 g iso-butylbenzeen komt dus overeen met $\frac{50{,}0\ \text{g}}{134{,}2\ \text{g mol}^{-1}} = 0{,}373$ mol.
Hieruit kan maximaal 0,373 mol ibuprofen ontstaan (molverhouding is 1 : 1).
1 mol ibuprofen ($C_{13}H_{18}O_2$) heeft een massa van $13 \cdot 12{,}01 + 18 \cdot 1{,}008 + 2 \cdot 16{,}00 = 206{,}3$ g (Binas 99). 0,373 mol ibuprofen heeft een massa van $0{,}373 \cdot 206{,}3 = 76{,}9$ g.
Het rendement is 53%. Er ontstaat dus $0{,}53 \cdot 76{,}9 = 41$ g ibuprofen (2 significante cijfers).

6 In stap 1 ontstaat ook nog $CH_3{-}C({=}O){-}OH$.

7 De formule voor de atoomefficiëntie, ook wel atoomeconomie genoemd, is:
atoomefficiëntie = $\frac{\text{massa van gewenst product}}{\text{massa van alle beginstoffen}} \cdot 100\%$ (Binas 37H).
Dit komt overeen met $\frac{\text{massa van gewenst product}}{\text{massa van alle producten}} \cdot 100\%$.
De molaire massa van ibuprofen is 206,3 g mol^{-1} (zie uitwerking 5).
Er ontstaat bij de synthese van 1 mol ibuprofen 1 mol azijnzuur (zie uitwerking 6).
De molaire massa van azijnzuur is 60,053 g mol^{-1} (Binas 98).
De atoomefficiëntie is $\frac{206{,}3}{206{,}3 + 60{,}053} \cdot 100\% = 77{,}45\%$ (4 significante cijfers).

8 Bij een reactie met een hoge atoomefficiëntie staan in de reactievergelijking geen of weinig bijproducten. Indien de reactie in werkelijkheid ook zo verloopt, betekent dat ook een hoog rendement. Maar door het optreden van nevenreacties en door scheidingsmethoden die dan nodig zijn, kan het rendement toch lager uitvallen.
Wanneer een proces een hoog rendement heeft, zijn er geen of weinig nevenreacties en verlopen scheidingen ook voorspoedig. Maar als het proces ook bijproducten levert, gaat dat ten koste van de atoomefficiëntie (zie definitie). Dus alleen als er weinig of geen bijproducten ontstaan, heeft een proces met een hoog rendement ook een hoge atoomefficiëntie.
Voorbeeld: Elke additiereactie heeft volgens de reactievergelijking een atoomefficiëntie van 100%, omdat er slechts één product ontstaat.
Het rendement van deze reacties hoeft echter niet 100% te zijn. De beginstoffen kunnen mogelijk een nevenreactie geven. Of één van de beginstoffen moet in overmaat aanwezig zijn en dan zullen er scheidingen nodig zijn die tot verlies van product kunnen leiden.

Bereiding van ureum

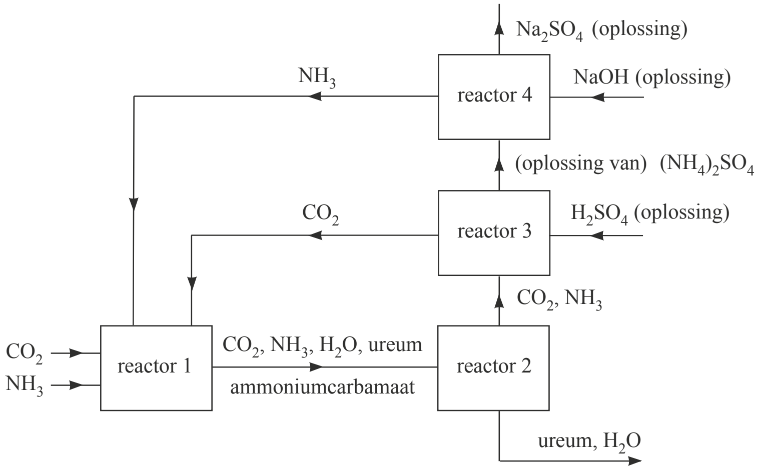
9 De massa van 1 molecuul ureum (CON_2H_4) is 12 u + 16 u + 28 u + 4 u = 60 u.
De 'molecuul'massa van ammoniumnitraat (NH_4NO_3) is 28 u + 4 u + 48 u = 80 u.
methode 1
Het massapercentage N in ureum bedraagt: $\frac{28\ \text{u}}{60\ \text{u}} \cdot 100\% = 47\%$
Het massapercentage N in ammoniumnitraat bedraagt: $\frac{28\ \text{u}}{80\ \text{u}} \cdot 100\% = 35\%$
Het massapercentage stikstof in ureum is dus hoger dan in ammoniumnitraat.

methode 2
De molecuulmassa van ammoniumnitraat is groter dan die van ureum (zie boven).
Beide 'moleculen' bevatten twee N atomen. Het massapercentage stikstof in ureum zal dus hoger liggen.

10 Stel dat 100 mol CO_2 in de reactor wordt geleid. Dan zal tegelijkertijd 295 mol NH_3 worden toegevoegd (zie molverhouding in de opgave).
Als 60% van CO_2 wordt omgezet, dan heeft 60 mol CO_2 gereageerd met 120 mol NH_3 (zie molverhouding in evenwicht 1 in de opgave).
Van CO_2 is dus 100 – 60 = 40 mol over, van NH_3 295 – 120 = 175 mol.
De stoffen verlaten de reactor dus in een molverhouding van 40 : 175 = 1,0 : 4,4.
Antwoorden in de vorm van een breuk zijn toegestaan, ook de 'uitkomst' 0,23.

11 Evenwicht 1 (zie opgave) moet naar links verschuiven. De reactie naar links (vorming van CO_2 en NH_3) is endotherm. Temperatuurverhoging heeft een groter effect op de endotherme reactie dan op de (omgekeerde) exotherme reactie.
De temperatuur zal dus in reactor 2 hoger moeten zijn dan in reactor 1.
Door de druk te verlagen vermindert de ontmoetingskans van moleculen CO_2 en NH_3.
De reactiesnelheid naar rechts zal daardoor minder worden, terwijl de snelheid van de reactie tussen de vloeistoffen (water en ureum) niet van de druk afhankelijk is.
De druk zal dus in reactor 2 lager moeten zijn dan in reactor 1.

12 *Voorbeeld van een juist aangevuld blokschema:*



13 In reactor 2 ontstaat als bijproduct water en voor het recirculeren worden zwavelzuur en natriumhydroxide gebruikt. Van deze drie stoffen komen geen atomen in ureum terecht. Daardoor is de atoomeconomie lager dan 100%.
Je mag ook noemen dat bij het recirculeren een natriumsulfaatoplossing vrijkomt.

Grondstoffen voor stanyl

14 Voor het maken van 1 mol butaan-1,4-diamine (NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2) uit 1 mol butaan-1,4-dinitril (NC-CH_2-CH_2-CN) is 4 mol H_2 nodig.
De massa van 1 mol butaan-1,4-diamine ($C_4H_{12}N_2$) is 4 · 12,01 + 12 · 1,008 + 2 · 14,01

= 88,16 g $\Rightarrow$ 1,0 ton of $1{,}0 \cdot 10^6$ g komt overeen met $\dfrac{1{,}0 \cdot 10^6\ \text{g}}{88{,}16\ \text{g mol}^{-1}} = 1{,}13 \cdot 10^4$ mol.

Om deze hoeveelheid butaan-1,4-diamine te vormen was $4 \cdot 1{,}13 \cdot 10^4$ mol = $4{,}52 \cdot 10^4$ mol H_2 nodig. 1 mol gas heeft onder de genoemde omstandigheden een volume van $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3 (Binas 7), dus $4{,}52 \cdot 10^4$ mol H_2 heeft een volume van $4{,}52 \cdot 10^4 \cdot 2{,}45 \cdot 10^{-2} = 1{,}1 \cdot 10^3$ m^3 (2 significante cijfers).

15 *De vereenvoudigde structuurformule van hexaandizuur is HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH. De molecuulformule van hexaandizuur is dus $C_6H_{10}O_4$.*
$C_6H_{12}O + 3\ H_2O \rightarrow C_6H_{10}O_4 + 8\ H^+ + 8\ e^-$

16 halfreactie van reductor: $C_6H_{12}O + 3\ H_2O \rightarrow C_6H_{10}O_4 + 8\ H^+ + 8\ e^-$
halfreactie van oxidator: $NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$ . . . . 4×

opgeteld (zonder e^-): $C_6H_{12}O + 3\ H_2O + 4\ NO_3^- + 12\ H^+ \rightarrow C_6H_{10}O_4 + 8\ H^+ + 4\ HNO_2 + 4\ H_2O$
totale reactievergelijking: $C_6H_{12}O + 4\ NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow C_6H_{10}O_4 + 4\ HNO_2 + H_2O$

17 *T.o.v. hexaan (C_6H_{14}) heeft hexeen 2 H atomen minder; door de ringvorm van cyclohexeen zijn er nog eens 2 H atomen minder. De formule van cyclohexeen is dus C_6H_{10}.*
Proces 2 als reactievergelijking: $C_6H_{10} + 4\ H_2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O_4 + 4\ H_2O$
$M(C_6H_{10}) = 6 \cdot 12{,}01 + 10 \cdot 1{,}008 = 82{,}14$ u (Binas 99);
$M(C_6H_{10}O_4) = 82{,}14 + 4 \cdot 16{,}00 = 146{,}14$ u (Binas 99);
$M(H_2O_2) = 34{,}015$ u (Binas 98)

M.b.v. Binas 37H: atoomefficiëntie = $\dfrac{\text{massa van gewenst product}}{\text{totale massa van beginstoffen}} \cdot 100\%$ =

$= \dfrac{146{,}14}{82{,}14 + 4 \cdot 34{,}015} \cdot 100\% = 66{,}98\%$ (4 significante cijfers)

18 De twee argumenten om een keuze te maken (voor proces 2) zijn:
- Welk proces heeft de hoogste atoomefficiëntie?
- Welk proces geeft de minst vervuilende/giftige bijproducten?

Op grond van alleen deze criteria zou proces 2 duidelijk de voorkeur verdienen want het heeft een grotere atoomefficiëntie dan proces 1 en er komt alleen maar water vrij als bijproduct.
Er wordt in de opgave niets gezegd over het rendement van de reacties en ook is niet bekend op welke wijze de beginstoffen zijn gemaakt. Hierdoor zou proces 2 toch een minder 'groen' proces kunnen zijn dan proces 1.
Je mag ook argumenten ontlenen aan de eigenschappen van stoffen die je in tabel Binas 97A kunt vinden, maar ook dan telt de onbekendheid met de herkomst of synthese van de beginstoffen.

Duurzame ammoniak

19 Bij hogere temperatuur (in R1) is er meer CO aanwezig (gegeven) dan bij lagere temperatuur (in R2). De endotherme reactie profiteert altijd meer van temperatuurverhoging dan de exotherme reactie. De reactie naar links is dus endotherm $\Rightarrow$ de reactie naar rechts is exotherm.

20 Door de hoge temperatuur kan het evenwicht zich snel instellen (want er zijn dan meer en heftigere botsingen tussen de moleculen).
Blijkbaar heeft de reactie naar rechts een hoge activeringenergie, waardoor de reactie bij 240 °C te traag verloopt.

21 *Voorbeelden van juiste antwoorden:*
- Door het gasmengsel door een (zeer koude) koeler te leiden, zal CO_2 condenseren / als vaste stof neerslaan (rijpen). De kookpunten van CO en H_2 liggen veel lager dan het kookpunt van CO_2 (Binas 42A).
- Koolstofdioxide geeft bij oplossen in water een zure oplossing. Door CO_2 te leiden door een basische oplossing (bijvoorbeeld kalkwater) wordt het gas omgezet.

Koolstofdioxide met kalkwater: $Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$

22 Reactiewarmte ΔE = vormingswarmte van 0,40 mol CO_2 + vormingswarmte van 1,0 mol NH_3 – vormingswarmte van 0,40 mol CH_4 – vormingswarmte van 0,70 mol H_2O =
$= 0{,}40 \cdot -3{,}935 \cdot 10^5$ J + $1{,}0 \cdot -0{,}459 \cdot 10^5$ J – $0{,}40 \cdot -0{,}75 \cdot 10^5$ J – $0{,}70 \cdot -2{,}42 \cdot 10^5$ J =
$= -0{,}039 \cdot 10^5$ J per mol NH_3 (Binas 57A en 57B, 2 significante cijfers).
Niet-ontleedbare stoffen, zoals O_2 en N_2, hebben per definitie een vormingswarmte van 0.

23 *25% meer methaan betekent (in de reactievergelijking) 0,50 mol CH_4 i.p.v. 0,40 mol.*
Reactievergelijking: $0{,}50\ CH_4 + 0{,}25\ O_2 + 0{,}50\ H_2O + 0{,}50\ N_2 \rightarrow 0{,}50\ CO_2 + 1{,}0\ NH_3$
Maak eerst C kloppend, dan H en ten slotte N en O.

24 $$\text{E-factor} = \frac{\text{massa van de beginstoffen – massa van verkregen (gewenst) product}}{\text{massa van verkregen (gewenst) product}} =$$
$$= \frac{\text{massa van alle producten – massa van verkregen (gewenst) product}}{\text{massa van verkregen (gewenst) product}} =$$
$$= \frac{0{,}50 \text{ mol} \cdot 44{,}010 \text{ g mol}^{-1}}{1{,}0 \text{ mol} \cdot 17{,}031 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{22 \text{ g}}{17 \text{ g}} = 1{,}3 \text{ (Binas 98; 2 significante cijfers)}$$
In de teller blijft alleen de massa van 0,50 mol CO_2 staan. Dat is namelijk de massa van de beide reactieproducten (CO_2 en NH_3) min de massa van het gewenste product (NH_3).

25 De keuze zou vallen op nafta als grondstof omdat
- dit proces minder energie gebruikt;
- dit proces meer waterstof oplevert ten opzichte van de hoeveelheid (van het ongewenste broeikasgas) CO_2 die ontstaat.

26 Ga uit van 2,7 kg houtafval dat 35 massa% water bevat. Het gedroogde houtafval (100 – 35 = 65%) heeft dus een massa van $0{,}65 \cdot 2{,}7 = 1{,}76$ kg.
Dit bevat 51 massa% C (gegeven), dat is $0{,}51 \cdot 1{,}76 = 0{,}898$ kg koolstof.
methode 1 (met massaverhouding)
1 mol C met een massa van 12,01 g (Binas 99) wordt omgezet in 1 mol CO_2 met een massa van 44,010 g (Binas 98).
0,898 kg C wordt dus omgezet in $\frac{44{,}010 \text{ g}}{12{,}01 \text{ g}} \cdot 0{,}898 \text{ kg} = 3{,}664 \cdot 0{,}898 \text{ kg} = 3{,}3 \text{ kg } CO_2$
(2 significante cijfers) bij de productie van 1,0 kg ammoniak.
methode 2 (met molberekening)
1 mol C heeft een massa van 12,01 g, dus 0,92 kg ($0{,}92 \cdot 10^3$ g) komt overeen met
$\frac{0{,}92 \cdot 10^3 \text{ g}}{12{,}01 \text{ g mol}^{-1}} = 76{,}6$ mol C. Dit wordt omgezet in 76,6 mol CO_2.
1 mol CO_2 heeft een massa van 44,010 g $\Rightarrow$ 76,6 mol CO_2 heeft een massa van $76{,}6 \cdot 44{,}010 \text{ g} = 3{,}37 \cdot 10^3 \text{ g} = 3{,}4$ kg (2 significante cijfers).

27 *Voorbeeld van een juist antwoord:*
Van de 4,1 kg CO_2 die door het houtafval (per kg ammoniak) wordt uitgestoten, is 3,4 kg afkomstig uit het houtafval zelf. Dit deel van de uitstoot leidt niet tot een (extra) broeikaseffect, omdat de koolstofdioxide niet zo lang geleden bij de groei van de bomen uit de atmosfeer is gehaald (fotosynthese).
De extra CO_2 die in de atmosfeer komt, is dus maar 4,1 kg – 3,4 kg = 0,7 kg per kg ammoniak. Voor aardgas is die waarde 1,9 kg (gegeven) en omdat het om een fossiele brandstof gaat, gaat het hier wel om extra CO_2 uitstoot.
De besparing aan CO_2 uitstoot door houtafval te gebruiken, is dus 1,9 – 0,7 = 1,2 kg per kg ammoniak.
Indien je 3,3 kg hebt gevonden in onderdeel 26, dan is hier 1,1 kg het juiste antwoord.

©ThiemeMeulenhoff

28 *Mogelijke antwoorden (noem er twee):*
- Gebruik van hernieuwbare grondstoffen.
  CH_4 is een fossiele grondstof, houtafval is hernieuwbaar.
- Minder risicovolle chemie.
  Het giftige CO dat bij gebruik van methaan ontstaat, vormt een risico.
- Minder schadelijke productiemethoden.
  Door het gebruik van houtafval ontstaat per kg ammoniak minder van het broeikas CO_2 dan als methaan wordt gebruikt.

29 *Mogelijke antwoorden:*
- Atoomeconomie.
  Er is (onder andere) 2,7 kg houtafval nodig voor 1,0 kg ammoniak (gegeven). Uit de (overall)reactievergelijking in de opgave en die in uitwerking 23 blijkt, dat er nog niet eens 1 kg methaan nodig is voor het verkrijgen van 1,0 kg ammoniak.
- Preventie.
  Houtafval geeft bij verbranden (schadelijke) bijproducten; methaan is een veel schonere brandstof.

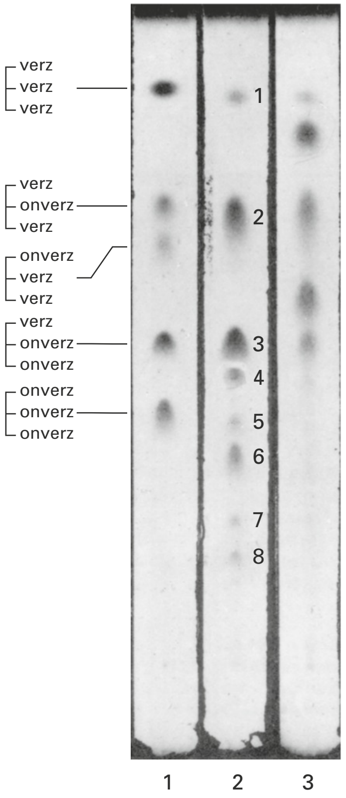
©ThiemeMeulenhoff

8 Analysemethoden en vaardigheden

Trans-vetzuren

Uit onderzoek is gebleken dat veresterde vetzuren met dubbele bindingen in de *trans*configuratie een nadelige invloed hebben op de gezondheid. Daarom wordt er veel onderzoek gedaan naar de samenstelling van margarine en frituurvet.
Bij dit onderzoek aan vetten en oliën wordt onder andere gebruik gemaakt van dunnelaagchromatografie.

Bij deze analysemethode hebben de volgende factoren invloed op de loopsnelheid en dus op de afstand die de glyceryltri-esters vanaf de start afleggen:
- het aantal dubbele bindingen in het molecuul van de glyceryltri-ester: hoe minder dubbele bindingen, hoe groter de loopsnelheid;
- de plaats van het veresterde onverzadigde vetzuur in het molecuul van de glyceryltri-ester: wanneer het onverzadigde vetzuur aan het middelste koolstofatoom van het glycerolmolecuul is veresterd, is de loopsnelheid van de glyceryltri-ester groter dan wanneer het onverzadigde vetzuur aan een van de twee buitenste koolstofatomen van het glycerolmolecuul is veresterd;
- de configuratie van de dubbele binding: glyceryltri-esters met dubbele bindingen in de *trans*-configuratie hebben een grotere loopsnelheid dan de overeenkomstige glyceryltri-esters met dubbele bindingen in de *cis*-configuratie.



De grootte van de koolwaterstofgroep blijkt niet van invloed te zijn op de loopsnelheid.
Zo zijn de loopsnelheden van glyceryltripalmitaat en glyceryltristearaat, beide glyceryltri-esters van verzadigde vetzuren, aan elkaar gelijk.
Ook blijkt dat de loopsnelheden van spiegelbeeld-isomeren aan elkaar gelijk zijn.

In de figuur hiernaast zijn chromatogrammen afgebeeld van mengsels die bij de margarine-bereiding van belang zijn.

De afgebeelde chromatogrammen zijn van:
1 een synthetisch mengsel van vijf glyceryltri-esters; de dubbele bindingen in de veresterde onverzadigde vetzuren hierin hebben alle de *cis*-configuratie;
2 natuurlijke palmolie;
3 gedeeltelijk geharde palmolie, bevat minder dubbele bindingen dan palmolie.

Bij het maken van deze chromatogrammen is telkens dezelfde loopvloeistof (mobiele fase) en hetzelfde dragermateriaal (stationaire fase) gebruikt.

©ThiemeMeulenhoff

In natuurlijke palmolie komen uitsluitend glyceryltri-esters voor. De dubbele bindingen in de veresterde onverzadigde vetzuren in deze glyceryltri-esters hebben alle de cis-configuratie.
Behalve de vijf glyceryltri-esters die in het mengsel zaten dat voor chromatogram 1 is gebruikt, bestaat er nog een glyceryltri-ester, namelijk [onverz / verz / onverz]. Zulke glyceryltri-esters komen wel in natuurlijke palmolie voor.

1 Geef het nummer van de vlek in chromatogram 2 waarin de glyceryltri-esters van het type [onverz / verz / onverz] terecht zijn gekomen.
Geef een verklaring voor je antwoord met behulp van gegevens uit deze opgave.

2 Leg uit of uit deze chromatogrammen de conclusie getrokken mag worden dat bij de vetharding van deze palmolie dubbele bindingen in de *cis*-configuratie zijn overgegaan in dubbele bindingen in de *trans*-configuratie.

Olijfolie

Olijfolie bestaat voornamelijk uit glyceryltri-esters. Dit zijn esters van glycerol en vet-zuren. Tegenwoordig wordt olijfolie vaak industrieel gemaakt.
De olijven worden geperst, in aanwezigheid van onder andere stoom om zoveel mogelijk olie uit de olijven te halen. Bij dit proces dat 'warme persing' wordt genoemd is de temperatuur veel hoger dan bij de koude persing.
De olie die na de warme persing overblijft, heeft een mindere kwaliteit dan die uit de koude persing, onder andere omdat het gehalte aan vrije vetzuren veel hoger is.
Een te hoog gehalte aan vrije vetzuren beïnvloedt de smaak nadelig.
Eerste kwaliteit olijfolie wordt aangeduid met de kwalificatie 'extra vergine'. Eén van de eisen die aan olie worden gesteld om aan deze kwalificatie te voldoen, is dat het gehalte aan vrije vetzuren, berekend als oliezuur, maximaal 1,00 gram per 100 gram olie bedraagt.
Van een bepaalde soort olijfolie wordt door middel van een titratie het gehalte aan vrije vetzuren bepaald. Daartoe wordt 5,542 g olijfolie gemengd met 25 mL propanon en 2 mL chloroform. Het ontstane mengsel wordt getitreerd met een 0,102 M oplossing van KOH in propaan-2-ol.
Omdat bij deze titratie olijfolie niet de enige vloeistof is waar stoffen in zitten die met OH^- reageren, moet eerst een zogenoemde blanco bepaling worden uitgevoerd.

3 Beschrijf hoe deze blanco bepaling moet worden uitgevoerd.

Bij de uiteindelijke bepaling bleek dat 2,572 mL 0,102 M KOH oplossing nodig was om te reageren met de vrije vetzuren in de olijfolie.

4 Ga na of het gehalte aan vrije vetzuren in de onderzochte olijfolie voldoet aan de genoemde kwaliteitseis voor 'extra vergine'. De massa van een mol oliezuur is 282,5 gram.

©ThiemeMeulenhoff

Versnelde verwering

Het gebruik van fossiele brandstoffen heeft de laatste decennia gezorgd voor een aanzienlijke toename van het koolstofdioxide-gehalte van de atmosfeer. Men neemt aan dat deze toename invloed heeft op het klimaat op aarde: het versterkte broeikaseffect. In het artikel ‘Versnelde verwering’, dat in mei 2002 in het tijdschrift Natuur en Techniek heeft gestaan, wordt een methode besproken om koolstofdioxide uit de atmosfeer vast te leggen via een natuurlijk proces: de verwering van het mineraal olivijn (zie de tekst hieronder).

Chemische verwering houdt CO_2 binnen de perken

De mensheid onttrekt enorme massa’s materiaal aan de aarde (ertsen en mineralen, fossiele brandstoffen, grondwater) of voegt ze eraan toe (kunstmest, bevloeiing, opslag van afval, CO_2), vrijwel zonder zich zorgen te maken om de consequenties. Tegelijkertijd bestaat er grote huiver tegen grootschalig gebruik van bestaande natuurlijke processen om de schadelijke gevolgen van menselijke ingrepen om te buigen. Te denken valt aan voorstellen om voedselarme delen van de oceaan bij te mesten met mestoverschotten.
De verhoogde algengroei zou CO_2 aan de atmosfeer onttrekken. Het voorstel om de natuurlijke verwering van het mineraal olivijn (zie reacties onderaan deze blz.) een handje te helpen, om de door de mens veroorzaakte toename van het CO_2 gehalte van de atmosfeer terug te dringen, roept onmiddellijk dezelfde weerstand op. Vreemd, omdat bekalking van landbouwgronden een algemeen aanvaarde maatregel is, hoewel kalk (in tegenstelling tot olivijn) geen gunstig effect heeft op de CO_2 vastlegging.
Onlangs is het voorstel gelanceerd om CO_2 bij puntbronnen zoals olieraffinaderijen en kolencentrales af te vangen en daarmee bij verhoogde temperatuur silicaten om te zetten in carbonaten. Met het silicaat olivijn blijkt de reactie snel te verlopen – binnen hooguit enkele uren – en de producten zijn gehydrateerde amorfe silica (H_4SiO_4) en magnesiumcarbonaat. Een nadeel is dat deze twee vaste stoffen gemengd vrijkomen; het proces zou met een simpele scheidingsstap moeten worden uitgebreid om deze twee vaste fasen in min of meer zuivere vorm te verkrijgen. Naar verwachting kan het gevormde silica in bouwmaterialen worden toegepast. Kostenbesparend bij deze technologie kan wellicht zijn dat aparte ontzwavelingsinstallaties niet meer nodig zijn. In de rookgassen aanwezig zwaveldioxide en zwavelzuur worden namelijk ook door olivijn geneutraliseerd en vastgelegd als $MgSO_4$.
Behalve als technologie om puntbronnen van CO_2 te behandelen, kan dezelfde reactie ook op een extensieve, goedkopere en meer natuurlijke manier worden ingezet. Ter bestrijding van de effecten van zure regen wordt veel akkerland regelmatig bekalkt. Om de paar jaar moet deze behandeling worden herhaald. In Nederland willen we de komende jaren een vrij groot landbouwareaal aan de landbouw onttrekken en transformeren tot bossen. Een olivijnbehandeling van het land, voordat zo’n bos wordt geplant, is dan aan te bevelen. Daarmee wordt ook het effect van zure regen tegengegaan.
Chemische verwering van olivijn verloopt als volgt:
$Mg_{1,85}Fe_{0,15}SiO_4 + 4\ CO_2 + 4\ H_2O \rightarrow 1,85\ Mg^{2+} + 0,15\ Fe^{2+} + H_4SiO_4 + 4\ HCO_3^-$
Deze reactie wordt gevolgd door:
$1,85\ Mg^{2+} + 0,15\ Fe^{2+} + 4\ HCO_3^- \rightarrow Mg_{1,85}Fe_{0,15}(CO_3)_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$
Laten we als gedachte-experiment eens uitrekenen hoeveel olivijn we theoretisch nodig zouden hebben om 20% van alle CO_2 uit de atmosfeer om te zetten (naar het niveau van het jaar 1800). De massa van alle CO_2 in de atmosfeer is ongeveer $2,5 \cdot 10^{18}$ gram. Als we voor de dichtheid van olivijn 2,5 g cm^{-3} nemen, dan is er om 20% van het CO_2 uit de atmosfeer te halen ongeveer 320 km^3 olivijn nodig. Zo zou een stoflaagje olivijn op het land een serieuze bijdrage kunnen leveren aan de bestrijding van het broeikasgevaar.

---

5 Geef de naam van het proces dat plaatsvindt wanneer algen CO_2 aan de atmosfeer onttrekken. Geef ook de namen van de twee eindproducten die bij dit proces ontstaan.

Bij bekalking van landbouwgronden wordt kalk toegevoegd. De aanduiding ‘kalk’ is niet eenduidig: men kan er de stof ‘ongebluste kalk’, ‘gebluste kalk’ of ‘kalksteen’ mee bedoelen. Mede met behulp van een gegeven uit de tekst is op te maken welke stof hier wordt bedoeld.

6 Welke reden wordt in de tekst genoemd om bekalking van landbouwgrond toe te passen?

7 Leg aan de hand van de formules van de drie verschillende soorten kalk en een gegeven uit het artikel uit met welke stof(fen) men landbouwgrond bekalkt.

In regel 18 wordt voorgesteld om een ‘simpele scheidingsstap’ toe te passen waarbij twee stoffen ‘in min of meer zuivere vorm’ worden verkregen. Welke scheidingsmethode de schrijver van het artikel wil gebruiken, wordt niet duidelijk, maar het is aannemelijk dat hij extractie met water bedoelt.
Een leerling krijgt als practicumopdracht een mengsel van magnesiumcarbonaat en gehydrateerde amorfe silica te scheiden. Hij mag ervan uitgaan dat de gehydrateerde amorfe silica onoplosbaar is. Het magnesiumcarbonaat zorgt daarbij voor een probleem.

8 Waarom zorgt magnesiumcarbonaat voor een probleem bij deze scheidingsmethode?

9 Beschrijf een werkplan om het mengsel van magnesiumcarbonaat en gehydrateerde amorfe silica zo te scheiden, dat beide stoffen zo zuiver mogelijk en in vaste toestand worden verkregen.

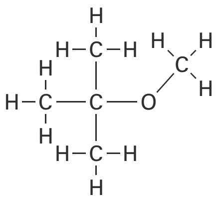
Het vastleggen van zwaveldioxide in de vorm van $MgSO_4$ is het resultaat van enkele elkaar opvolgende reacties.

10 Geef van die reacties de reactievergelijkingen. Ga ervan uit dat in olivijn als positief ion uitsluitend Mg^{2+}, en geen Fe^{2+}, voorkomt en dat de reacties niet in oplossing plaatsvinden. Behalve $MgSO_4$ ontstaat ook H_4SiO_4.

11 Ga door middel van een berekening na of de uitkomst (320 km^3 olivijn nodig) van het ‘gedachte-experiment’ juist is. Gebruik de reactievergelijkingen uit de tekst.

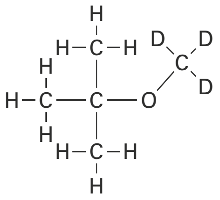
MTBE in grond- en oppervlaktewater

In benzine komt een stof voor die wordt aangeduid met de afkorting MTBE. MTBE zorgt voor een goede verbranding van de benzine in automotoren en vermindert de vorming van koolstofmono-oxide. De structuurformule kan als volgt worden weergegeven:

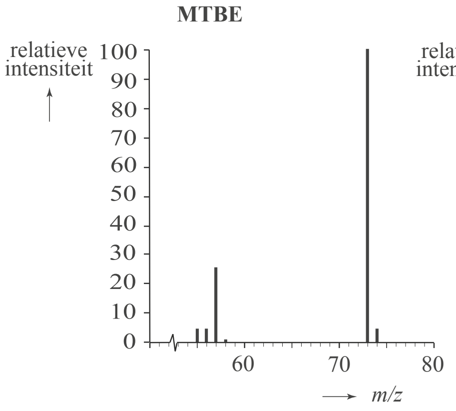


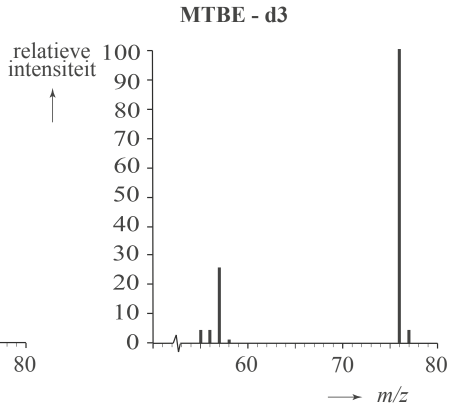
Door verkeersongelukken, lekkende opslagtanks en lekkende leidingen kan benzine in de grond terechtkomen. MTBE is een schadelijke stof. In grond- en oppervlaktewater mag dus niet te veel MTBE voorkomen. Het gehalte aan MTBE wordt daarom regelmatig gemeten.
Eén van de meetmethoden voor de bepaling van het MTBE-gehalte maakt gebruik van gaschromatografie, gevolgd door massaspectrometrie.
Tijdens zo'n bepaling wordt MTBE-d3 gebruikt. In een molecuul MTBE-d3 zijn drie van de twaalf waterstofatomen atomen H-2, zogenoemde deuteriumatomen. Deze atoomsoort (isotoop) wordt meestal weergegeven met het symbool D.

De structuurformule van MTBE-d3 kan als volgt worden weergegeven:



Hieronder staan de massaspectra van MTBE en van MTBE-d3 gedeeltelijk afgebeeld.





Bij een MTBE-bepaling zijn de pieken met *m/z*-waarden 73 (in het MTBE-spectrum) en 76 (in het MTBE-d3 spectrum) van belang. Door gegevens uit beide spectra te combineren, kan worden nagegaan welk fragmention van MTBE de piek met *m/z*-waarde 73 veroorzaakt.

12 Leg aan de hand van de massaspectra uit welk fragmention de piek met *m/z*-waarde 73 in het MTBE-spectrum veroorzaakt.
Geef ook de structuurformule van dit fragmention.

Bij een MTBE-bepaling met behulp van MTBE-d3 wordt vooraf een ijkoplossing gemaakt waarin MTBE en MTBE-d3 aanwezig zijn in de molverhouding 1,00 : 1,00. Uit 100,0 mL van deze ijkoplossing worden de opgeloste koolstofverbindingen geïsoleerd en in een gaschromatograaf gescheiden. MTBE en MTBE-d3 hebben dezelfde retentietijd en komen als één fractie uit de gaschromatograaf. In het massaspectrum van deze fractie komt dus een piek voor met *m/z*-waarde 73, van MTBE, en een piek met *m/z*-waarde 76, van MTBE-d3. De piekhoogtes in het massaspectrum verhouden zich als volgt:

$$\frac{\text{intensiteit van de piek met } m/z = 73}{\text{intensiteit van de piek met } m/z = 76} = \frac{1000}{992}$$

Bij een benzinestation dat vermoedelijk de grond heeft vervuild, wordt een monster van het grondwater genomen om het gehalte aan MTBE te bepalen.
Aan 100,0 mL van dit monster wordt 10 μL toegevoegd van een oplossing van MTBE-d3 die 1,00 mg MTBE-d3 per liter bevat. Van de ontstane oplossing worden de vluchtige oplosbare stoffen geïsoleerd en in de gaschromatograaf gescheiden op exact dezelfde manier als met de ijkoplossing is gebeurd. De meting met de massaspectrometer levert een massaspectrum op met pieken die zich als volgt verhouden:

$$\frac{\text{intensiteit van de piek met } m/z = 73}{\text{intensiteit van de piek met } m/z = 76} = \frac{1000}{35{,}0}$$

13 Bereken het gehalte aan MTBE in het grondwater bij het benzinestation in g L^{-1}.

Het laboratorium dat de MTBE-bepalingen uitvoert, krijgt telkens opdracht een serie van 50 grondwatermonsters te onderzoeken. Om er zeker van te zijn dat de bepalingen eerlijk en betrouwbaar worden uitgevoerd, heeft de opdrachtgever 5 controlemonsters gemaakt en in die serie van 50 monsters opgenomen. Er worden dus 45 echte grondwatermonsters geanalyseerd. Op het laboratorium weten ze niet wat de echte grondwatermonsters zijn en wat de controlemonsters zijn.
Een controlemonster kan op verschillende manieren worden aangeboden:

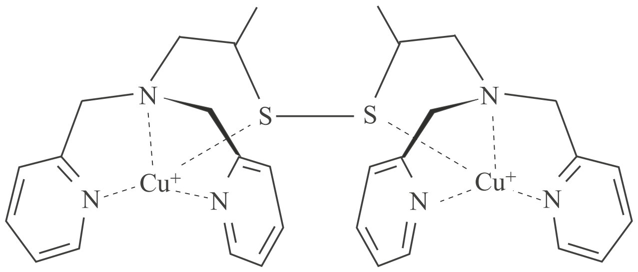
1 een grondwatermonster wordt twee keer aangeboden; de uitkomsten voor die twee monsters moeten binnen de nauwkeurigheid van de metingen hetzelfde zijn;
2 er wordt een monster drinkwater aangeboden; het gehalte MTBE hierin moet dus zeer laag zijn;
3 er wordt een monster met een bekend gehalte aan MTBE aangeboden; de uitkomst van de bepaling voor dit monster moet dus binnen de nauwkeurigheid van de metingen dat gehalte opleveren.

De opdrachtgever kan nog op andere manieren controlemonsters maken.

14 Beschrijf nog een manier waarop de opdrachtgever een controlemonster kan hebben gemaakt. De door jou genoemde manier mag niet neerkomen op één van de hierboven genoemde methoden. Geef aan wat je verwacht voor de uitkomst van de MTBE-bepaling.

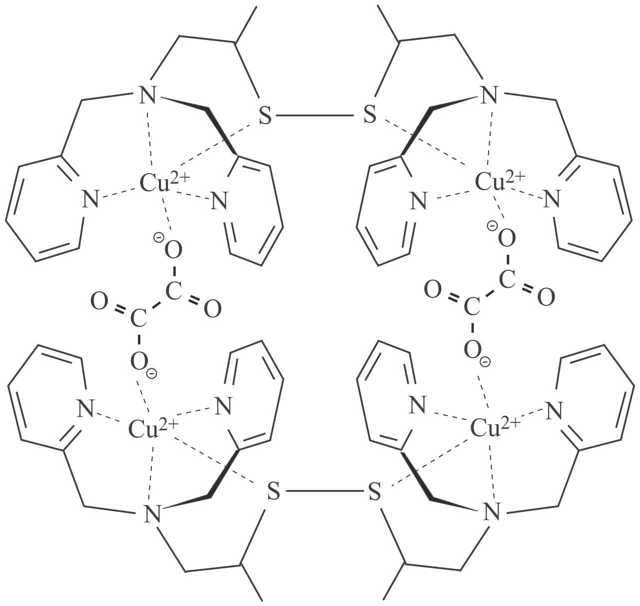
Selectieve opname koolstofdioxide

Aan de Universiteit van Leiden wordt onderzoek gedaan naar een methode om koolstofdioxide te binden. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van een koper(I)complex dat wordt aangeduid met P^{2+}. Zie figuur hieronder. Men maakt dit complex door Cu^{2+} ionen te laten reageren met moleculen van een organische stof R–SH.



Dat het koper(I)complex P^{2+} is gevormd, wordt aangetoond met behulp van massaspectrometrie. In het massaspectrum wordt onder andere een piek aangetroffen bij *m/z* = 335. Deze piek wordt toegeschreven aan het deeltje P^{2+} waarin uitsluitend de isotoop Cu-63 aanwezig is. Dit deeltje P^{2+} heeft *m* = 670 u en *z* = 2+.
Als een oplossing van P^{2+} aan de lucht wordt blootgesteld, ontstaan langzaam groenblauwe kristallen. Het blijkt dat de Cu^{+} ionen worden omgezet in Cu^{2+} ionen.
In deze reactie reageert niet zuurstof als oxidator, maar CO_2.
Hierbij ontstaat een nieuw complex Q^{4+} dat wordt gevormd uit twee deeltjes P^{2+} en 4 moleculen CO_2.

In de onderstaande figuur is dit deeltje Q^{4+} met behulp van een schematische structuurformule weergegeven.



Dat dit deeltje Q^{4+} is gevormd, heeft men onder andere uit het massaspectrum van het reactieproduct afgeleid: daarin heeft men een piek gevonden bij *m/z* = 379.
Deze waarde geldt voor Q^{4+} waarin van Cu en C alleen de isotopen Cu-63 en C-12 voorkomen. Dat CO_2 heeft gereageerd, heeft men kunnen bevestigen door een aanvullend experiment waarbij men gebruikmaakte van CO_2 met daarin uitsluitend de isotoop C-13.

15 Laat met behulp van een berekening zien dat de piek bij *m/z* = 379 verwijst naar het deeltje Q^{4+}.

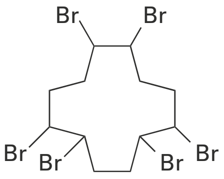
16 Leg uit bij welke *m/z*-waarde een piek zal voorkomen bij het aanvullende experiment, waarbij alle CO_2 moleculen het C-13 atoom bevatten.

Men kan een experiment uitvoeren, waarmee kan worden aangetoond dat CO_2 de oxidator is bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof.
17 Geef een beschrijving van zo'n experiment. Geef aan hoe uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof de oxidator koolstofdioxide is.

De studenten vragen zich af of de methode geschikt is om op grote schaal het broeikaseffect te bestrijden. Om een afweging te kunnen maken, hebben ze op een aantal vragen nog antwoorden nodig. Ze sturen een e-mail naar de onderzoekers, waarin ze enkele vragen stellen over het proces.
18 Schrijf twee vragen op die de studenten in een dergelijke e-mail aan de onderzoekers kunnen stellen:
– één over een scheikundig en/of technologisch aspect;
– één over een toxicologisch en/of duurzaamheidsaspect.

Vlamvertragers in zeezoogdieren

1,2,5,6,9,10-hexabroomcyclododecaan, verder in de opgave HBCD genoemd, is een veelgebruikte vlamvertrager. Als aan producten HBCD is toegevoegd, wordt voorkomen dat producten snel vlam vatten en wordt de verspreiding van vuur vertraagd. Van HBCD bestaan veel verschillende stereo-isomeren. Een mengsel van drie van deze stereo-isomeren, alfa-, bèta- en gamma-HBCD genoemd, wordt toegepast als vlamvertrager.
Hieronder is de structuurformule van HBCD schematisch weergegeven.



Bij de synthese van HBCD vindt een reactie plaats tussen een onverzadigde cyclische koolwaterstofverbinding X en broom in de molverhouding 1 : 3.

Als HBCD in oppervlaktewater terechtkomt, wordt de stof opgenomen door organismen zoals vissen en door visetende zoogdieren. Omdat HBCD sterk hydrofoob is, hoopt de stof zich op in het vetweefsel van deze dieren. Al bij een geringe vervuiling van het water met HBCD ontstaat zo een veel hogere concentratie HBCD in de vetweefsels van zeezoogdieren.

Recent is aangetoond dat het HBCD een schadelijk effect heeft op het immuunsysteem en de voortplanting van zeezoogdieren.
De HBCD-samenstelling, die door de industrie gebruikt wordt, bestaat voor ongeveer 12 massa% uit alfa-HBCD, voor 8 massa% uit bèta-HBCD en voor 78 massa% uit gamma-HBCD. Deze samenstelling vindt men ook terug in het oppervlaktewater.
Zeer verrassend blijkt dat de HBCD-samenstelling in het vetweefsel van zeezoogdieren voor ongeveer 90 massa% uit alfa-HBCD bestaat en voor de rest uit bèta-HBCD en gamma-HBCD.

Voor het relatief veel grotere aandeel van alfa-HBCD in zeezoogdieren in vergelijking met het aandeel alfa-HBCD in het oppervlaktewater kunnen verschillende hypotheses worden opgesteld. Hieronder staan twee van deze hypotheses.

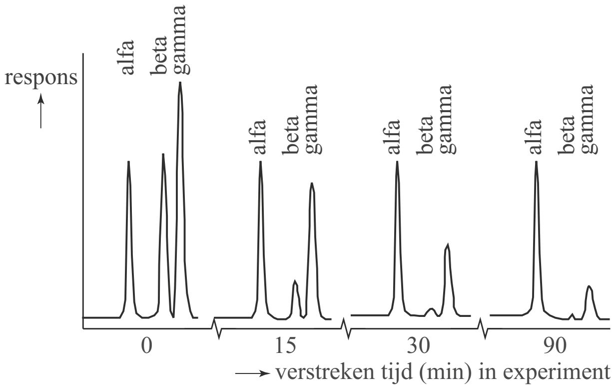
1 Het gamma-HBCD wordt in de lever van de zeezoogdieren via een isomerisatiereactie omgezet in alfa-HBCD.
2 Alfa-HBCD kan niet door de lever van de zeezoogdieren worden afgebroken en gamma-HBCD wel.

In een experiment werden geïsoleerde levercellen van proefdieren blootgesteld aan een oplossing van alfa-, bèta- en gamma-HBCD.
Vervolgens werd op vier tijdstippen een monster genomen van het mengsel van de cellen en HBCD. Na het openbreken van de cellen werd met chromatografie bepaald wat de samenstelling van het mengsel van HBCD-isomeren is. Omdat de monsters vele stoffen bevatten, is door de onderzoekers voorafgaand aan het experiment een bepaling uitgevoerd met behulp van chromatografie. Uit de resultaten hiervan konden zij afleiden welke piek in de chromatogrammen van de monsters overeenkomt met alfa-, bèta- of gamma-HBCD.

19 Leg uit welk experiment met behulp van chromatografie de onderzoekers hebben uitgevoerd. Geef aan welk resultaat / welke resultaten ze hebben gebruikt om vast te stellen welke piek afkomstig is van alfa-, bèta- of gamma-HBCD in de chromatogrammen van de monsters.

In figuur 1 zijn de chromatogrammen van de vier monsters uit het experiment in één figuur weergegeven. Op de *y*-as staat de respons van de detector. Dit is hier een maat voor de hoeveelheid van de betreffende stof.

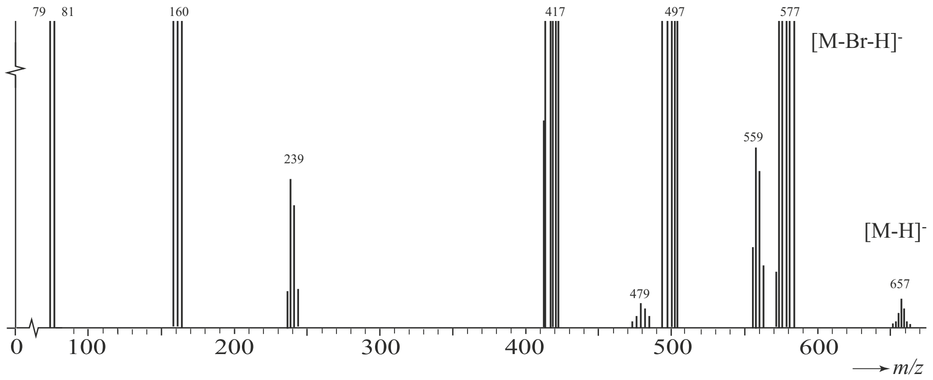
figuur 1



20 Leg voor beide hypotheses uit of de hypothese in overeenstemming is met de resultaten van deze experimenten.

Na afloop van het experiment is uit de levercellen een stof M geïsoleerd.
Stof M is door de levercellen gevormd uit HBCD. Het massaspectrum van de stof M is in figuur 2 weergegeven. Met de gebruikte techniek worden uitsluitend negatieve fragmentionen gevormd.
Boven een aantal pieken staat genoteerd aan welk fragmention de piek wordt toegeschreven. Hierbij staat bijvoorbeeld $[M\text{-}H]^-$ voor het negatief geladen fragmention waarbij aan het molecuul van de geïsoleerde stof M één H atoom ontbreekt.
Om kleine pieken zichtbaar te maken, is het spectrum sterk uitvergroot.
Hierdoor ontbreekt de schaalverdeling op de y-as en zijn er geen verschillen in hoogte te zien bij de hogere pieken.
Waar bundels van pieken voorkomen is de *m/z*-waarde van de middelste piek aangegeven.

figuur 2



Rond *m/z* = 160 worden drie pieken waargenomen. Deze pieken verschillen in hoogte. De pieken zijn afkomstig van ionen Br_2^-.

21 Leg uit dat rond *m/z* = 160 drie pieken aanwezig zijn, afkomstig van ionen Br_2^- en leg uit welke van de drie pieken de hoogste is.
Gebruik Binas-tabel 25.

Op basis van het bovenstaande massaspectrum en de massa van een molecuul HBCD ($C_{12}H_{18}Br_6$) is na te gaan wat de molecuulformule is van de stof M. Van dit reactieproduct is ook bepaald dat de ringstructuur van HBCD behouden is en dat deze stof iets beter oplost in water dan HBCD.

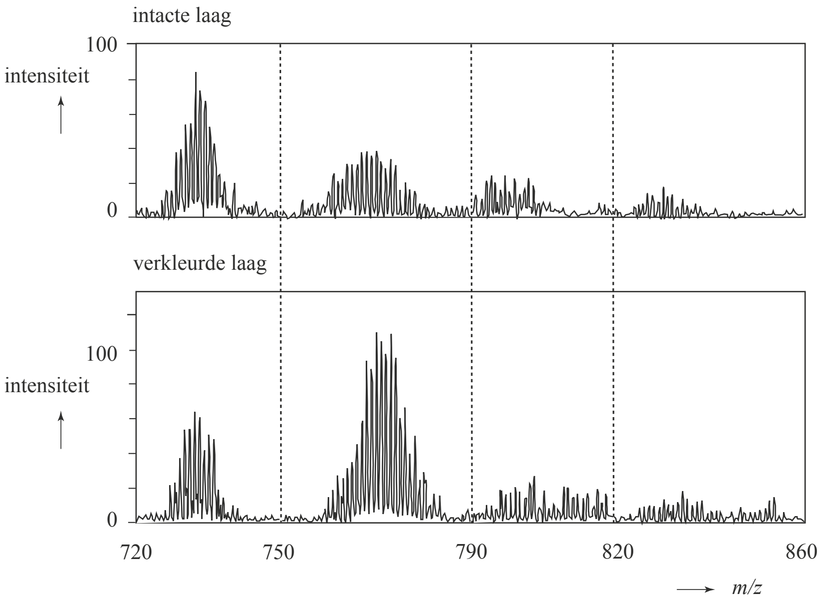
22 Leg uit mede met behulp van figuur 2 wat de molecuulformule is van de stof waarin HBCD is omgezet.

23 Geef aan welke karakteristieke groep mogelijk gevormd is in stof M.
Licht je antwoord toe.

Verkleuring van oude verf

Verf in oude schilderijen kan onder invloed van licht langzaam verkleuren.
Scheikundige Katrien Keune deed onderzoek aan verkleuring van vermiljoenrood, dat hoofdzakelijk uit HgS bestaat. Een belangrijke stap in het ontstaan van zwarte en witte vlekken in de rode partijen in oude schilderijen is de vorming van corderoit met formule $Hg_3S_2Cl_2$.
Het ontstaan van corderoit heeft Keune afgeleid uit massaspectra.
In de figuur hieronder zijn twee massaspectra afgebeeld die bij dit onderzoek zijn verkregen. Het ene spectrum is verkregen uit een monster van een verflaag waarin het vermiljoen niet was aangetast (de intacte laag).
Het andere spectrum was van een monster van een verflaag waarin het vermiljoen was aangetast (de verkleurde laag).

In de gebruikte massaspectrometer worden uitsluitend negatieve ionen gedetecteerd. De meeste van die negatieve ionen zijn ontstaan door binding van één chloride-ion aan een neutraal deeltje.



De pieken horen bij negatieve ionen die elk bestaan uit kwik-, zwavel- en chloordeeltjes. Opvallend aan de spectra zijn de groepen ('bundels') van pieken rondom bepaalde *m/z*-waarden. Elke afzonderlijke piekenbundel moet worden toegeschreven aan een ion met één bepaalde formule. Zo moeten alle pieken bij de *m/z*-waarden tussen 720 en 750 worden toegeschreven aan samengestelde ionen met formule $Hg_3S_3Cl^-$.

24 Geef de isotopensamenstelling van $Hg_3S_3Cl^-$ die een piek oplevert bij *m/z* = 720.
Ga ervan uit dat de volgende isotopen van chloor, zwavel en kwik in de natuur voorkomen:
chloor: ^{35}Cl, ^{37}Cl;
zwavel: ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S;
kwik: ^{196}Hg, ^{198}Hg, ^{199}Hg, ^{200}Hg, ^{201}Hg, ^{202}Hg, ^{204}Hg.

©ThiemeMeulenhoff

Uit vergelijking van het spectrum van de verkleurde laag met het spectrum van de intacte laag heeft Keune afgeleid dat in de verkleurde laag meer corderoit ($Hg_3S_2Cl_2$) voorkomt dan in de intacte laag.

25 Leg uit dat met behulp van de figuur en een ander gegeven uit de voorgaande tekst deze conclusie kan worden getrokken.

Uit het onderzoek blijkt dat chloride een belangrijke rol speelt bij het verkleuringsproces. Uit eerder onderzoek was gebleken, dat een chloridegehalte van 0,05 massaprocent voldoende is om het verkleuringsproces op gang te brengen. Een dergelijk laag massapercentage kan de relatief grote hoeveelheden kwikchloride die in de verkleurde delen van het schilderij worden aangetroffen, niet verklaren.
Keune vermoedt dat chloride uit de grondverf van het schilderij betrokken is bij het verkleuringsproces.
Een niet aangetast verfmonster van 100,0 µg verf bevat 0,050 massaprocent Cl^-.
Het chloride is aanwezig in de vorm van terlinguaiet (Hg_2OCl).

26 Bereken hoeveel µg Cl^- en hoeveel µg HgS dit verfmonster bevat. Neem aan dat het verfmonster uitsluitend bestaat uit HgS en Hg_2OCl.

27 Bereken hoeveel procent van het HgS in het verfmonster maximaal kan worden omgezet tot $HgCl_2$ met behulp van de hoeveelheid Cl^- die in het verfmonster aanwezig is.

©ThiemeMeulenhoff

Hints bij hoofdstuk 8

1 Er zijn hier twee factoren die voor de loopsnelheid van belang zijn (zie opgave).
2 Vooral de verandering van de vlekken 2 en 3 is van belang.
3 Een blancobepaling verschilt maar in één opzicht van de andere bepaling(en).
4 Bereken eerst hoeveel mmol oliezuur in 5,542 g olijfolie voorkomt.
5 Algen bezitten bladgroen.
6 Zie regels 20 - 25.
7 Zie regels 11 en 12.
8 Zie Binas 45A.
9 De stoffen moeten wel intact blijven.
10 Je eindigt met $MgSO_4$ i.p.v. $MgSO_3$.
11 Gebruik de molverhouding in de totaalreactie tussen olivijn en CO_2.
12 Welk deel van het molecuul splitst zich af? Gebruik afgeronde molecuulmassa's.
13 De toevoeging aan MTBE-d3 is bekend in (milli)gram. Reken om naar mol met nauwkeurige atoommassa's.
14 Er zijn variaties op de manieren 1 en 3 mogelijk.
15 Uit welke deeltjes is de stof die in figuur 1 is weergegeven, opgebouwd en hoeveel?
16 Hoeveel zwaarder wordt het deeltje Q^{4+}?
17 Zoek naar pieken in het massaspectrum die zouden kunnen wijzen op gebonden O_2 moleculen.
19 Hoe herken je uit een groot aantal pieken, de pieken afkomstig van HBCD-isomeren?
20 De toename of afname van de pieken moet overeenstemmen met de hypothese.
21 Hoeveel natuurlijke isotopen heeft broom en hoe kunnen die combineren?
22 Vergelijk de *m/z*-waarde van het molecuulion (zie massaspectrum) met die van HBCD.
23 Maak gebruik van het antwoord op vraag 22 en een gegeven uit de tekst.
24 De totale massa van alle zeven isotopen samen moet 720 u zijn.
25 Welk deeltje ontstaat als corderoit geïoniseerd wordt in de massaspectrometer?
26 Bereken uit het aantal µg Cl^- hoeveel µg Hg_2OCl 100 µg verfmonster bevat.
27 Als alle Cl^- wordt omgezet in $HgCl_2$, hoeveel HgS is daarvoor dan nodig?

Uitwerkingen bij hoofdstuk 8

Transvetzuren

1 De bedoelde esters bevatten twee onverzadigde vetzuurresten en zullen dus sneller zijn dan esters met drie onverzadigde vetzuurresten (eerstgenoemde factor).
De te verwachten vlek ligt dus hoger dan vlek 5.
Volgens de tweede genoemde factor is de positie van het onverzadigde vetzuur van belang. Als dat in het midden is gekoppeld, loopt de ester sneller dan wanneer de verestering heeft plaatsgevonden aan een eindstandig C atoom.

Esters van het type [onverz / verz / onverz] zullen dus langzamer zijn dan die van het type [verz / onverz / onverz]

De bedoelde glyceryltri-esters zullen daarom onder vlek 3 terechtkomen.
Conclusie: De vlek ligt tussen de vlekken 3 en 5; het is dus vlek 4.

2 *Mogelijke antwoorden:*
- Verzadiging van de fracties in de vlekken 2 en 3 zou tenminste moeten leiden tot toename van vlek 1 (bij vlek 2 kan zowel toename als afname optreden). Dat wordt niet gevonden. De twee nieuwe 'snelle' fracties in chromatogram 3 zullen dus afkomstig zijn van stoffen met trans-configuraties, afkomstig van 'langzamere' stoffen met cis-configuraties in de vlekken 2 en 3.
- Er zijn in chromatogram 3 twee vlekken te vinden die niet in de twee andere voorkomen. Deze zijn niet afkomstig van vetharding van de esters die de vlekken 6, 7 en 8 veroorzaakt hebben. Immers, vlek 5 komt niet voor in chromatogram 3. Hetgeen er op wijst dat de gedeeltelijke vetharding ten minste één verzadigde vetzuurrest per estermolecuul heeft opgeleverd. De vlekken hiervan zijn alle in het chromatogram aanwezig.

De twee nieuwe vlekken zijn dus alleen te verklaren, als de stoffen met cis-configuraties (in de vlekken 2 en 3) zijn overgegaan in stoffen met trans-configuraties.

Olijfolie

3 De blanco bepaling is gelijk aan de beschreven titratie, maar dan zonder olijfolie.
Je mengt dus 25 mL propanon met 2 mL chloroform en titreert dat mengsel met dezelfde 0,102 molair oplossing van KOH in propaan-2-ol.

4 Gebruikt aan OH^-: $2{,}572\ \text{mL} \cdot 0{,}102\ \text{mmol mL}^{-1} = 0{,}2623\ \text{mmol}$
Hiermee zijn 0,2623 mmol vrije vetzuren getitreerd. Berekend alsof dit alleen oliezuur is, geldt: $0{,}2623\ \text{mmol} \cdot 282{,}5\ \text{mg mmol}^{-1} = 74{,}10\ \text{mg}$ oliezuur (in 5,542 g olijfolie)
In 100 g olijfolie zit dan: $\frac{100\ \text{g}}{5{,}542\ \text{g}} \cdot 74{,}10\ \text{mg} = 1337\ \text{mg} = 1{,}34\ \text{g}$ (3 significante cijfers)
Dit is meer dan 1,00 g (per 100 g olijfolie), dus de olijfolie voldoet niet aan de genoemde kwaliteitseis voor 'extra vergine'.

Versnelde verwering

5 naam van het proces: fotosynthese *of* koolzuurassimilatie
namen van de eindproducten: glucose en zuurstof
De reactievergelijking van de fotosynthese: $6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$

6 De bekalking van landbouwgronden vindt plaats om verzuring (t.g.v. zure depositie) tegen te gaan.

7 Voor ‘kalk’ komen in aanmerking: ongebluste kalk (CaO), gebluste kalk ($Ca(OH)_2$) en kalksteen ($CaCO_3$), zie Binas 66A.
In de regels 11 en 12 wordt aangegeven, dat de kalk *geen* CO_2 vastlegt. Dat geldt alleen voor $CaCO_3$, want CaO en $Ca(OH)_2$ kunnen wel CO_2 binden.

8 $MgCO_3$ is niet goed, maar matig oplosbaar (Binas 45A).

9 *Voorbeelden van een te gebruiken werkplan:*
- Voeg *veel* gedestilleerd water toe.
- Filtreer de silica af. *of* Centrigugeer en schenk af.
- Damp het filtraat (of de overblijvende oplossing) in.
- Droog het magnesiumcarbonaat en de silica.

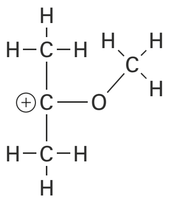
10 *Bedenk dat je eindigt met $MgSO_4$ in plaats van $MgSO_3$.*
Je antwoord moet twee of drie reactievergelijkingen bevatten met de juiste stoffen, bv.:
- $2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$ *(eventueel in 2 stappen via SO_3)*
  $Mg_2SiO_4 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MgSO_4 + H_4SiO_4$
- $Mg_2SiO_4 + 4\ SO_2 + 4\ H_2O \rightarrow 2\ Mg(HSO_3)_2 + H_4SiO_4$ *(zie binding CO_2 in tekst)*
  $2\ Mg(HSO_3)_2 \rightarrow 2\ MgSO_3 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$ *(of coëfficiënten gedeeld door 2)*
  $2\ MgSO_3 + O_2 \rightarrow 2\ MgSO_4$

11 320 km^3 olivijn moet $0{,}20 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{18}$ g = $0{,}500 \cdot 10^{18}$ g CO_2 binden.
Dit komt overeen met $\frac{0{,}500 \cdot 10^{13}}{44{,}010 \text{ g mol}^{-1}} = 1{,}14 \cdot 10^{16}$ mol CO_2 (Binas 98).
Volgens de totaalreactie tussen olivijn en CO_2 is de molverhouding 1 : 2 $\Rightarrow$
er is $\frac{1}{2} \cdot 1{,}14 \cdot 10^{16} = 0{,}570 \cdot 10^{16}$ mol olivijn nodig.
1 mol $Mg_{1,85}Fe_{0,15}SiO_4$ heeft een massa van
$1{,}85 \cdot 24{,}31 + 0{,}15 \cdot 55{,}85 + 28{,}09 + 4 \cdot 16{,}00 = 145{,}44$ g (Binas 99).
Dus $0{,}570 \cdot 10^{16}$ mol olivijn heeft een massa van $0{,}570 \cdot 10^{16} \cdot 145{,}44$ g = $8{,}29 \cdot 10^{17}$ g
en een volume van $\frac{8{,}29 \cdot 10^{17} \text{ g}}{2{,}5 \text{ g cm}^{-3}} = 3{,}3 \cdot 10^{17}\ cm^3 = 3{,}3 \cdot 10^{11}\ m^3 = 3{,}3 \cdot 10^2\ km^3$.
Dit is inderdaad ongeveer de 320 km^3 die in de opgave (zie tekst) is genoemd.

MTBE in grond- en oppervlaktewater

12 De massa van een MTBE molecuul ($C_5H_{12}O$) is 88 u (afgerond). Bij het fragmention met *m/z*-waarde 73 is dus een methylgroep (*m* = 15 u) afgesplitst.
Dit is een methylgroep uit de tertiaire butylgroep, want anders zou dezelfde piek (91 u – 18 u) ook voorkomen in het spectrum van MTBE-d3.

structuurformule van (*m/z* = 73):



De grote piek in het massaspectrum van MTBE-d3 wordt eveneens door afsplitsing van een methylgroep zonder deuterium veroorzaakt: 91 u – 15 u = 76 u.

13 1 mmol MTBE ($C_5H_{12}O$) heeft een massa van $5 \cdot 12{,}01 + 12 \cdot 1{,}008 + 16{,}00 = 88{,}15$ mg (Binas 99). 1 mmol MTBE-d3 ($C_5H_9D_3O$) heeft een massa van
$5 \cdot 12{,}01 + 9 \cdot 1{,}008 + 3 \cdot 2{,}014 + 16{,}00 = 91{,}16$ mg (Binas 99 en 25).
10 μL ($1{,}0 \cdot 10^{-5}$ L) van de oplossing met MTBE-d3 bevat $1{,}0 \cdot 10^{-5}\ L \cdot 1{,}00\ mg\ L^{-1}$ =
$= 1{,}00 \cdot 10^{-5}$ mg. Dit komt overeen met $\frac{1{,}00 \cdot 10^{-5} \text{ mg}}{91{,}16 \text{ mg mmol}^{-1}} = 1{,}10 \cdot 10^{-7}$ mmol MTBE-d3.
De piekverhouding met MTBE is $\frac{1000}{35{,}0}$. Voor de molverhouding moet gecorrigeerd worden met de verhouding uit de ijkoplossing, want MTBE blijkt daarin een iets grotere piekhoogte te geven dan MTBE-d3.
De molverhouding MTBE : MTBE-d3 bedraagt dus $\frac{992}{35{,}0}$.
100,0 mL monster bevat dus $\frac{992}{35{,}0} \cdot 1{,}10 \cdot 10^{-7}$ mmol = $3{,}12 \cdot 10^{-6}$ mmol MBTE,
overeenkomend met $3{,}12 \cdot 10^{-6}\ mmol \cdot 88{,}15\ mg\ mmol^{-1} = 2{,}75 \cdot 10^{-4}$ mg = $2{,}75 \cdot 10^{-7}$ g.
Per liter bevat het grondwater 10× zoveel, dus $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ g MTBE (2 significante cijfers).

14 *Mogelijke antwoorden:*
- De opdrachtgever kan één van de monsters verdunnen tot het dubbele volume. De MTBE-bepaling moet dan de helft geven van die van het onverdunde monster.
- De opdrachtgever kan twee dezelfde monsters nemen en aan een daarvan een bekende hoeveelheid MTBE toevoegen. De MTBE-bepaling van het tweede monster moet dan zo veel hoger uitkomen als de extra hoeveelheid toegevoegde MTBE.
- De opdrachtgever kan twee monsters in gelijke hoeveelheden mengen. De MTBE-bepaling moet dan uitkomen op het gemiddelde van de twee monsters.

Selectieve opname koolstofdioxide

15 De Q^{4+} deeltjes zijn ontstaan uit 2 deeltjes P^{2+} en 4 CO_2 moleculen (zie figuur 1 in de opgave). Gegeven is dat de massa van een P^{2+} deeltje 670 u is. De massa van een molecuul CO_2 is 44,010 u (Binas 98).
Q^{4+} heeft dus een massa van 2 · 670 + 4 · 44,010 = 1516 u.
Doordat Q de lading 4+ heeft, zal in de massaspectrometer een piek worden gevonden van $m/z = \frac{1516}{4} = 379$.

16 Als elk CO_2 molecuul C-13 bevat in plaats van C-12 zal Q^{4+} een massa krijgen van 1520 u. De *m/z*-waarde van Q^{4+} zal dan $\frac{1520}{4} = 380$ bedragen.

17 *Experiment met massaspectrometer:*
- Laat een oplossing van P^{2+} staan in contact met een gasmengsel van (bijvoorbeeld) 50% O_2 en 50% CO_2.
- Onderzoek de ontstane kristallen in een massaspectrometer. Kijk niet alleen naar de piek bij 379, maar ook naar mogelijke producten waarin twee of vier O_2 moleculen zijn opgenomen (met *m/z* = 351 of *m/z* = 367).
- Als de laatstgenoemde pieken (die wijzen op gebonden zuurstof) in het massaspectrum ontbreken, mag je concluderen dat bij voorkeur CO_2 als oxidator optreedt.

Experiment met concentratiemeting:
- Laat een oplossing van P^{2+} staan in contact met een gasmengsel van (bijvoorbeeld) 50% O_2 en 50% CO_2.
- Onderzoek na enige tijd of de concentraties van O_2 en CO_2 zijn veranderd.
- Is $[CO_2]$ verminderd en $[O_2]$ niet, dan heeft CO_2 gereageerd (en O_2 niet).

Het feit dat zelfs in lucht (dat 18% zuurstof en nauwelijks CO_2 bevat) CO_2 als oxidator optreedt, is verbazingwekkend. Zuurstof is namelijk een veel sterkere oxidator dan koolstofdioxide. Kennelijk is een ruimtelijke structuur zoals in figuur 1 niet mogelijk met O_2.

18 *Mogelijke vragen over scheikundige of technologische aspecten:*
- Kan de reactie tussen P^{2+} en CO_2 eenvoudig worden versneld bv. door bij hogere druk of hogere temperatuur te werken?
- Is er al onderzoek gedaan naar het opschalen van dit proces?
- Kunnen i.p.v. lithiumionen ook calciumionen worden gebruikt bij de elektrolyse?

Mogelijke vragen over toxicologische of duurzaamheidaspecten:
- Hoeveel energie kost de elektrolyse om de koperverbinding te regenereren?
- Zijn oxalaationen nuttig toepasbaar?

Vragen over de kopercomplexen (bv. over giftigheid) zijn geen nuttige vragen, omdat het om relatief kleine hoeveelheden gaat. Het beginproduct wordt immers weer teruggevormd.

Vlamvertragers in zeezoogdieren

19 *Een voorbeeld van een juist antwoord is:*
De onderzoekers maken twee chromatogrammen: Eerst wordt het industriële mengsel van alfa-, bèta- en gamma-HBCD ingespoten waarvan de samenstelling bekend is (zie opgave); daarna wordt het monster afkomstig van de levercellen ingespoten.
De retentietijd (verblijftijd) van een component uit een mengsel is onder gelijke omstandigheden een constante. Door gebruik te maken van de vooraf bepaalde retentietijden van de HBCD-isomeren zijn hiervan ook de pieken in het monster uit de levercellen bekend.
Er kunnen ook drie chromatogrammen van de drie zuivere HBCD-isomeren worden opgenomen. Deze isomeren moeten dan wel (apart) beschikbaar zijn.

20 Hypothese 1 wordt niet ondersteund door de resultaten, want dan zou de alfa-piek moeten toenemen als de gamma-piek afneemt.
Hypothese 2 is wel in overeenstemming met de resultaten, want terwijl de gamma- en bèta-pieken afnemen, blijft de alfa-piek even groot.
Blijkbaar bestaat er geen enzym waarmee alfa-HBCD kan worden afgebroken of omgezet, terwijl dat met de nauw verwante isomeren wel mogelijk is. Dit bewijst weer dat het slot-sleutelprincipe – de stof moet precies passen in de actieve holte van het enzymeiwit – heel selectief kan zijn.

21 Van broom zijn twee stabiele isotopen bekend, die beide voor ongeveer 50% in de natuur voorkomen, ^{79}Br en ^{81}Br (Binas 25). Een Br_2 molecuul kan dus bestaan uit twee lichte isotopen, twee zware of uit een licht en een zwaar isotoop.
De kans dat uit een 50%-50%-mengsel de twee verschillende isotopen elkaar treffen, is 2 maal zo groot als een ontmoeting tussen twee gelijke isotopen.
De piek met m/z = 160 (van 79 u + 81 u) zal dus de grootste zijn.

22 De massa van een molecuul $C_{12}H_{18}Br_6$ is $12 \cdot 12{,}01 + 18 \cdot 1{,}008 + 6 \cdot 79{,}90 = 641{,}66$ u.
De piek bij m/z = 657 is afkomstig van een molecuul van het reactieproduct minus een afgesplitst H atoom.
De molecuulmassa van het reactieproduct is dus (afgerond) 658 u.
De molecuulmassa van M ligt dus 658 – 641,66 = 16 u hoger dan die van HBCD.
Dit is gelijk aan de atoommassa van O $\Rightarrow$ de molecuulformule van M is $C_{12}H_{18}Br_6O$.

23 Een O atoom kan in HBCD zijn ingebouwd in een C-H binding waardoor een C-OH groep ontstaat. Dat zou ook verklaren waarom de stof M beter in water oplost (door waterstofbruggen) dan HBCD dat doet.

Verkleuring van oude verf

24 $Hg_3S_3Cl^-$ bevat drie atomen ^{196}Hg, twee atomen ^{32}S, één atoom ^{33}S en één atoom ^{35}Cl.
m/z = 720 is één van de laagste waarden binnen het gebied 720-750. Het ligt dus voor de hand om eerst te rekenen met de lichtste isotopen.

25 In de opgave staat dat de gedetecteerde negatieve ionen ontstaan zijn door de opname van een chloride-ion. Als corderoit ($Hg_3S_2Cl_2$) een chloride-ion opneemt dan ontstaat het $Hg_3S_2Cl_3^-$ ion. De ionmassa hiervan is 757 u. In het spectrum van de verkleurde laag komen veel meer pieken rond de 757 u voor dan in het spectrum van intacte laag. Corderoit komt dus meer voor in de verkleurde laag.

26 100,0 µg verf met 0,050 massaprocent Cl^- bevat $100{,}0 \cdot \frac{0{,}050}{100} = 0{,}050$ µg Cl^-.
De massa van 1 µmol chloorionen is 35,45 µg (Binas 99).
0,050 µg Cl^- komt dus overeen met $\frac{0{,}050\ \mu g}{35{,}45\ \mu g\ \mu mol^{-1}} = 1{,}41 \cdot 10^{-3}$ µmol.
Dit komt overeen met $1{,}41 \cdot 10^{-3}$ µmol Hg_2OCl.
1 µmol Hg_2OCl heeft een massa van $2 \cdot 200{,}6 + 16{,}00 + 35{,}45 = 452{,}7$ µg (Binas 99).
$1{,}41 \cdot 10^{-3}$ µmol Hg_2OCl heeft een massa van $1{,}41 \cdot 10^{-3} \cdot 452{,}7 = 0{,}639$ µg.
De 100,0 µg verf bestaat alleen uit HgS en Hg_2OCl. Er is dus 100,0 – 0,639 = 99,4 µg HgS aanwezig in het verfmonster (antwoord in 1 decimaal).

27 Er is $1{,}41 \cdot 10^{-3}$ µmol Cl^- aanwezig in het verfmonster (uitwerking 26).
Om één mol $HgCl_2$ te vormen zijn twee chloride-ionen nodig.
Met $1{,}41 \cdot 10^{-3}$ µmol Cl^- kan dus $\frac{1{,}41 \cdot 10^{-3}\ \mu mol}{2} = 7{,}05 \cdot 10^{-4}$ µmol $HgCl_2$ gevormd worden.
Hiervoor is ook $7{,}05 \cdot 10^{-4}$ µmol HgS nodig.
1 µmol HgS heeft een massa van 232,66 µg (Binas 98).
$7{,}05 \cdot 10^{-4}$ µmol HgS heeft een massa van $7{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 232{,}66 = 0{,}164$ µg.
Er is 99,4 µg HgS aanwezig (uitwerking 26). Er kan dus $\frac{0{,}164}{99{,}4} \cdot 100\% = 0{,}17\%$ van het HgS omgezet worden (2 significante cijfers).

Oefenen met hele examens, met hints om je op weg te helpen en uitleg bij de goede antwoorden.

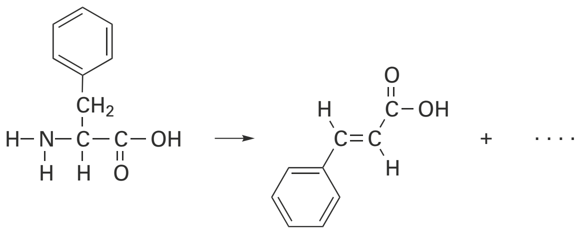
Deel 2a Examens met uitwerkingen

Examen 2017-I

PAL

PAL is een enzym dat voorkomt in planten en micro-organismen. PAL zet het aminozuur fenylalanine om tot kaneelzuur. De omzetting van fenylalanine door PAL is in figuur 1 weergegeven met een onvolledige vergelijking.

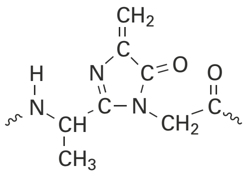
figuur 1



1p **1** Geef de formule van het ontbrekende deeltje in figuur 1.

Uit onderzoek naar de structuur van PAL bleek dat in PAL een opvallende kenmerkende groep aanwezig is: de zogeheten MIO-groep. De MIO-groep is in figuur 2 weergegeven. De MIO-groep wordt bij de synthese van PAL gevormd door ringsluiting van een deel van de eiwitketen dat kan worden weergegeven met ~ Ala – Ser – Gly ~.

figuur 2



De eerste stap in de vorming van de MIO-groep is de sluiting van de in figuur 2 weergegeven vijfring door een additiereactie binnen het enzymmolecuul. In de reacties die leiden tot MIO worden twee watermoleculen afgesplitst. Hierbij wordt onder andere de C=C binding gevormd.

4p **2** Geef de structuurformule van het gedeelte ~ Ala – Ser – Gly ~.
Geef in de structuurformule met een pijl/pijlen aan welke twee atomen met elkaar worden verbonden bij de ringsluiting. Omcirkel in de structuurformule de H atomen en de O atomen die bij de vorming van de MIO-groep worden afgesplitst.

De onderzoekers vermoedden dat de MIO-groep een rol speelt in de omzetting van fenylalanine tot kaneelzuur. Om vast te stellen welke aminozuureenheden nog meer een rol spelen bij de omzetting, hebben ze rondom de MIO-groep veranderingen aangebracht in de aminozuursamenstelling van PAL.

Wanneer op positie 110 het aminozuur Phe werd ingebouwd, bleek de gevormde PAL nauwelijks nog katalytische activiteit te vertonen. In actieve PAL is op plaats 110 de aminozuureenheid Tyr (Tyr110) aanwezig.

2p **3** Geef twee chemische redenen waarom Phe is gekozen als vervanger van Tyr110. Licht je antwoord toe, zodat duidelijk wordt waarom dit voor het onderzoek relevante redenen zijn.

Om deze PAL-variant te kunnen produceren, hebben de onderzoekers in een micro-organisme een puntmutatie aangebracht in het deel van het DNA dat codeert voor PAL. Een puntmutatie is de vervanging van een basenpaar in het DNA door een ander basenpaar. De code voor het eerste aminozuur van PAL begint bij het basenpaar met nummer 1.

3p **4** Geef de symbolen van het basenpaar van de puntmutatie, zowel voor de actieve PAL met Tyr110 als voor de inactieve PAL met Phe110.
Gebruik Binas-tabel 71G. Noteer je antwoord als volgt en licht je antwoord toe:

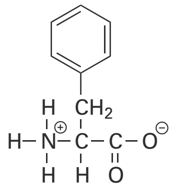
	actieve PAL	inactieve PAL
base op coderende streng:	…..	…..
base op matrijsstreng:	…..	…..

Toelichting: …..

2p **5** Geef aan wat het nummer is van het basenpaar van de puntmutatie. Licht je antwoord toe.

Het pH-optimum van PAL ligt bij pH = 8,80.
Bij deze pH komen moleculen fenylalanine vooral voor in de vorm zoals hiernaast is weergegeven.
De K_z van de ~NH_3^+ groep in fenylalanine bedraagt $7{,}4 \cdot 10^{-10}$.

4p **6** Bereken hoeveel procent van de aminogroepen van fenylalanine aanwezig is als ~NH_3^+ bij pH = 8,80 (T = 298 K).

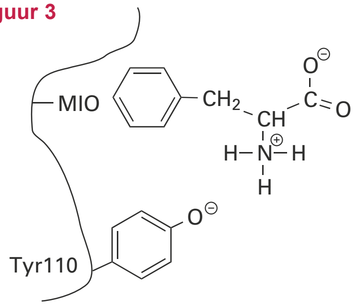

fenylalanine (pH = 8,80)

Nader onderzoek leidde uiteindelijk tot opheldering van de rol van de MIO-groep en van Tyr110 bij de omzetting van fenylalanine tot kaneelzuur. De volgende punten zijn vastgesteld:

- De MIO-groep bevindt zich in een holte van het enzym en katalyseert de omzetting van fenylalanine;
- de restgroep van Tyr110 bevindt zich bij de ingang van deze holte;
- bij het pH-optimum van PAL heeft de restgroep van Tyr110 een negatieve lading.

In figuur 3 is schematisch weergegeven hoe volgens de onderzoekers een fenylalanine-deeltje het actieve centrum van een molecuul PAL nadert.

figuur 3



Tyr110 oefent aantrekkende en afstotende krachten uit op atoomgroepen van een fenylalanine-deeltje. Door deze interacties wordt het fenylalanine-deeltje georiënteerd zoals in figuur 3 is weergegeven.

2p **7** Leg uit welke twee elektrostatische interacties tussen een fenylalanine-deeltje en het Tyr110 ervoor zorgdragen, dat een fenylalanine-deeltje de holte binnengaat op de manier zoals is weergegeven in figuur 3. Geef ook aan welke atoomgroep van het fenylalanine-deeltje betrokken is bij elke afzonderlijke interactie.

In een meting bleek een monster van 148 mg onzuivere PAL de vorming van 158 μmol kaneelzuur per minuut te katalyseren.
Het monster bestond voor 90 massa% uit PAL. De overige 10 massa% bestond uit enzymen zonder katalytisch effect op de reactie.
Met behulp van deze gegevens is het mogelijk de turnover frequency (TOF) te berekenen. De TOF is gedefinieerd als het aantal substraatmoleculen dat per minuut door één molecuul PAL kan worden omgezet.

3p **8** Bereken de TOF van PAL. De molaire massa van PAL bedraagt $2{,}75 \cdot 10^5$ g mol^{-1}.

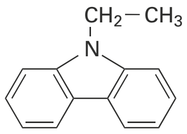
Waterstofopslag in carbazool

Waterstof wordt pas een alternatief voor het gebruik van benzine als autobrandstof, wanneer waterstofauto's met een volle tank eenzelfde afstand kunnen afleggen als een gangbare benzineauto met een tank gevuld met 50 liter benzine. Uit metingen is gebleken dat een benzineauto voor het afleggen van eenzelfde afstand tweemaal zoveel chemische energie nodig heeft als een waterstofauto.

3p **9** Bereken hoeveel kilogram waterstof een auto moet tanken om dezelfde afstand af te leggen als een benzineauto met een tank gevuld met 50 liter benzine (T = 298 K, $p = p_0$).
Bij beide verbrandingen komt het water als gas vrij.
Bij de verbranding van 1,0 m^3 benzine komt $3{,}3 \cdot 10^{10}$ J vrij.

Waterstof als brandstof heeft als groot nadeel dat het onder hoge druk moet worden opgeslagen. Daarom wordt veel onderzoek gedaan naar manieren om waterstof chemisch te binden aan een drager.

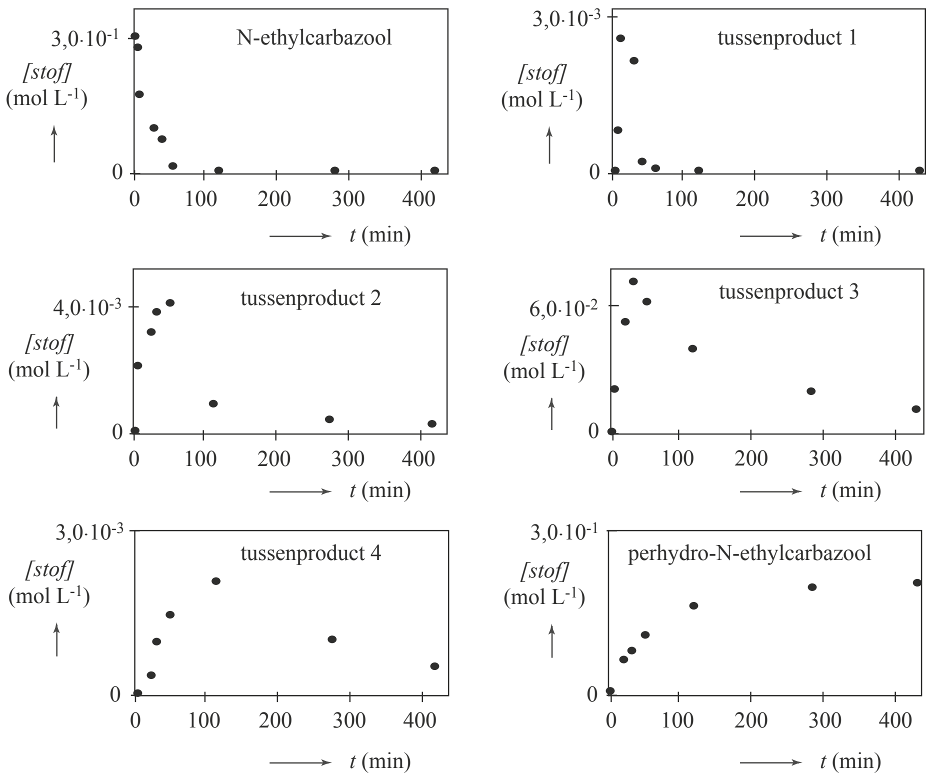
Recent onderzoek richt zich op N-ethylcarbazool als waterstofdrager. N-ethylcarbazool bindt waterstof door additie. Alle dubbele bindingen in N-ethylcarbazool worden hierbij omgezet tot enkelvoudige bindingen. Het product wordt perhydro-N-ethylcarbazool genoemd. De massa neemt hierbij minder dan 10% toe.



N-ethylcarbazool

2p **10** Bereken met welk percentage van zijn oorspronkelijke massa de massa van N-ethylcarbazool toeneemt als alle dubbele bindingen in N-ethylcarbazool worden omgezet tot enkelvoudige bindingen.
Geef je antwoord in twee significante cijfers.

In een experiment is het verloop van de additie van waterstof aan N-ethylcarbazool onderzocht. Het bleek dat in de loop van het experiment enkele tussenproducten konden worden aangetoond. Van de beginstof en het eindproduct en van een aantal tussenproducten is het verloop van de concentraties gemeten. In de onderstaande figuur zijn enkele resultaten van de metingen weergegeven. De schaal op de *y*-assen verschilt per diagram. Het volume van het reactiemengsel was gedurende het gehele experiment constant.



2p **11** Leg aan de hand van de diagrammen in de figuur uit of na 400 minuten een volledige omzetting tot perhydro-N-ethylcarbazool is bereikt.

Uit de diagrammen kan worden opgemaakt welke van de vijf weergegeven omzettingen de snelheidsbepalende stap is voor de omzetting van N-ethylcarbazool tot perhydro-N-ethylcarbazool.

2p **12** Leg aan de hand van de diagrammen in de figuur uit welke omzetting de snelheids-bepalende stap is.

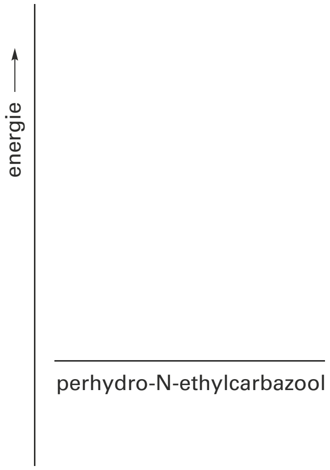
In de waterstofauto wordt het perhydro-N-ethylcarbazool in aanwezigheid van een katalysator verwarmd tot 200 °C. In een endotherme reactie wordt waterstof gevormd dat in de auto naar een brandstofcel wordt gevoerd.
Zuivere waterstof is zeer explosiegevaarlijk. Door het gebruik van perhydro-N-ethylcarbazool als waterstofdrager wordt dit probleem voorkomen.

2p **13** Leg uit dat bij opslag en vervoer van perhydro-N-ethylcarbazool het risico op een explosie van waterstof erg klein is.
Gebruik bij de beantwoording van deze vraag drie gegevens uit bovenstaande tekst.

In de bijlage bij vraag 14 is het energiediagram voor de vorming van waterstof uit perhydro-N-ethylcarbazool onvolledig weergegeven.
Hierin ontbreekt onder andere het niveau van de reactieproducten.
De invloed van de katalysator op het verloop van deze reactie kan met behulp van dit energiediagram duidelijk worden gemaakt door energieniveaus met bijbehorende bijschriften te plaatsen.

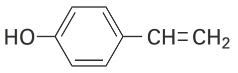
2p **14** Maak in de bijlage het energiediagram voor de vorming van waterstof uit perhydro-N-ethylcarbazool af door energieniveaus met bijbehorende bijschriften te plaatsen, zodat duidelijk wordt wat de invloed van de katalysator is op het verloop van de reactie.

bijlage bij vraag 14

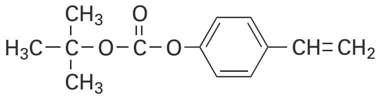


Polymeren maken de chip

Een computerchip wordt gemaakt van een dunne plaat van puur silicium, een zogeheten wafer. Hierop worden patronen van afwisselend geleidende en niet-geleidende materialen aangebracht. Om deze patronen aan te brengen, maakt men gebruik van een fotogevoelig materiaal, waarvan de oplosbaarheid verandert onder invloed van uv-licht.
Een veelgebruikt fotogevoelig materiaal bevat onder andere een copolymeer dat door additiepolymerisatie is ontstaan uit 4-hydroxystyreen en BOC-4-hydroxystyreen. Dit copolymeer noemen we in deze opgave copolymeer X.



4-hydroxystyreen

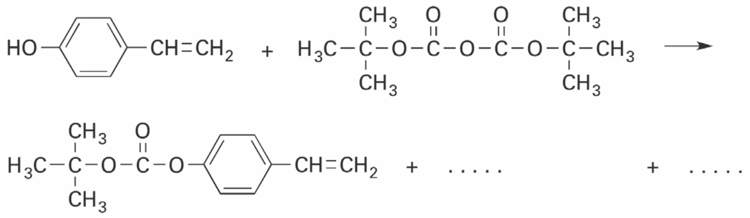


BOC-4-hydroxystyreen

BOC-4-hydroxystyreen wordt gemaakt uit 4-hydroxystyreen en di-*tert*-butyldicarbonaat. Bij deze reactie ontstaan, behalve BOC-4-hydroxystyreen, ook methylpropaan-2-ol en één andere stof. In de bijlage vind je een onvolledige vergelijking voor deze reactie.

2p **15** Maak de vergelijking op de bijlage compleet. Gebruik structuurformules.

bijlage bij vraag 15

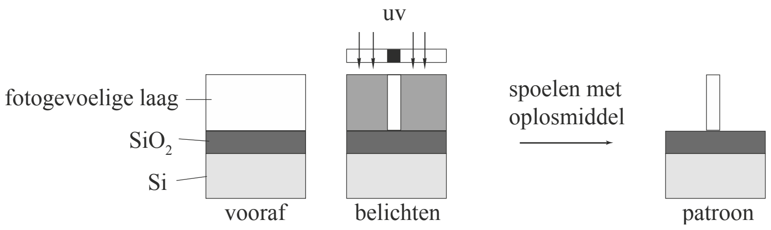


Op de wafer wordt eerst een laag siliciumdioxide aangebracht. Daarop wordt een fotogevoelige laag aangebracht. De fotogevoelige laag bevat copolymeer X en een fotogevoelige stof, PAG. De fotogevoelige laag wordt met uv-licht in het gewenste patroon beschenen. Onder invloed van uv-licht vormt een molecuul PAG één H^+ ion. De gevormde H^+ ionen zitten niet vast op één plek, maar diffunderen langzaam door de fotogevoelige laag. De H^+ ionen katalyseren de omzetting van de BOC-4-hydroxystyreen-eenheden uit copolymeer X tot 4-hydroxystyreen-eenheden, methylpropeen en koolstofdioxide.

3p **16** Geef de vergelijking in structuurformules van de omzetting van één BOC-4-hydroxystyreen-eenheid uit copolymeer X tot één 4-hydroxystyreen-eenheid.

2p **17** Leg uit of je verwacht of de molverhouding $\frac{\text{PAG}}{\text{BOC-4-hydroxystyreen-eenheden}}$ in de fotogevoelige laag groter is dan 1, kleiner is dan 1 of gelijk is aan 1.

Na het belichten zijn in de belichte delen alle BOC-4-hydroxystyreen-eenheden omgezet. Vervolgens wordt de wafer gespoeld met een oplosmiddel. In de figuur op de volgende bladzijde is het belichten en spoelen van een deel van de wafer schematisch weergegeven.



Poly-4-hydroxystyreen en copolymeer X verschillen in hun oplosbaarheid.
Ze lossen beide niet goed op in water. Maar poly-4-hydroxystyreen lost wel op in een basische oplossing en copolymeer X niet. Door te spoelen met een basische oplossing lossen alleen die delen van de fotogevoelige laag op die met uv-licht zijn beschenen.

De oplosbaarheid van poly-4-hydroxystyreen in een basische oplossing is te verklaren met behulp het gegeven dat de OH groep van elke 4-hydroxystyreeneenheid in een basische oplossing een H^+ afstaat.

2p **18** Geef een verklaring op microniveau voor het gegeven dat poly-4-hydroxystyreen dan goed oplost.

Wanneer methoxybenzeen als oplosmiddel wordt gebruikt bij het ontwikkelen, lossen alleen die delen van de fotogevoelige laag op die niet met uv-licht zijn beschenen.

2p **19** Geef een verklaring voor het gegeven dat de delen van de fotogevoelige laag die niet met uv-licht zijn beschenen, oplossen met methoxybenzeen als oplosmiddel.

Nadat de wafer is ontwikkeld, wordt hij geëtst met een gasmengsel van CF_4 en H_2.
Hierbij wordt de SiO_2 laag verwijderd op de plekken waar deze niet wordt beschermd door de fotogevoelige laag. Zo ontstaat het gewenste patroon in de SiO_2 laag.
Onder de gebruikte omstandigheden valt een groot deel van de moleculen CF_4 en H_2 uiteen en worden radicalen en dubbelradicalen gevormd.
Het mengsel dat zo ontstaat, wordt een plasma genoemd. In dit plasma treden de volgende reacties op:

$CF_4 \rightarrow CF_2{\bullet\bullet} + 2\ F\bullet$ (reactie 1)

$H_2 \rightarrow 2\ H\bullet$ (reactie 2)

$H\bullet + F\bullet \rightarrow HF$ (reactie 3)

Dit plasma reageert vervolgens met SiO_2:

$SiO_2(s) + 4\ F\bullet \rightarrow SiF_4(g) + 2\ O{\bullet\bullet}$ (reactie 4)

$SiO_2(s) + 2\ CF_2{\bullet\bullet} \rightarrow SiF_4(g) + 2\ CO(g)$ (reactie 5)

Op plekken waar de SiO_2 laag weg gereageerd is, kan het plasma ook met het silicium reageren volgens:

$Si(s) + 4\ F\bullet \rightarrow SiF_4(g)$ (reactie 6)

Het doel van het etsen is om uitsluitend de SiO_2 laag te verwijderen terwijl de Si laag intact blijft. De concentratie H_2 in het plasmamengsel beïnvloedt zowel de snelheid waarmee SiO_2 wordt geëtst (de etssnelheid) als de mate waarin SiO_2 ten opzichte van Si wordt geëtst (de selectiviteit).

3p **20** Neem onderstaande zinnen over en kies het juiste woord. Licht je antwoord toe aan de hand van bovenstaande reacties.
- Als de H_2 concentratie wordt verlaagd, neemt de etssnelheid toe/af.
- Als de H_2 concentratie wordt verlaagd, neemt de selectiviteit toe/af.

Chemicaliën uit biomassa

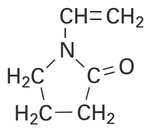
Chemicaliën die in de chemische industrie in grote hoeveelheden worden gebruikt (bulkchemicaliën) worden nu vaak gemaakt van aardolie. Om het gebruik van aardolie terug te dringen, wordt veel onderzoek gedaan om deze bulkchemicaliën te produceren op basis van biomassa.
Glutaminezuur is in veel plantenafval het meest voorkomende aminozuur. In een onderzoek is gekeken of glutaminezuur uit plantenafval gewonnen kan worden met behulp van een zogenoemde reactieve extractie.
Daartoe werden water en een overmaat butaan-1-ol toegevoegd aan een hoeveelheid gehydrolyseerd plantenafval. Butaan-1-ol lost slecht op in water en vormt een laag boven op het water.
Het glutaminezuur vormt een di-ester met butaan-1-ol. De gevormde di-ester lost vervolgens op in de laag butaan-1-ol.

2p **21** Geef de structuurformule van de di-ester van glutaminezuur en butaan-1-ol. Gebruik Binas-tabel 67H1.

Behalve glutaminezuur reageren ook de andere aminozuren met butaan-1-ol tot esters. De vorming van deze esters treedt op aan het grensoppervlak van beide vloeistoffen. De omzetting verloopt sneller wanneer het reactiemengsel intensief wordt geroerd.

2p **22** Leg uit met behulp van het botsende deeltjesmodel waarom de omzetting van een aminozuur tot de ester sneller verloopt, wanneer het reactiemengsel intensief wordt geschud.

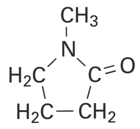
Na het afscheiden van de gevormde (di-)esters van aminozuren uit butaan-1-ol worden de esters gehydrolyseerd. Uit het onderzoek bleek dat het mogelijk is om op deze wijze uit plantenafval een mengsel van aminozuren te winnen met een hoog gehalte aan glutaminezuur.
Een Nederlandse onderzoeker heeft in zijn proefschrift een vervolgonderzoek hierop gepubliceerd. Hij heeft onderzocht of uit het onzuivere glutaminezuur twee belangrijke bulkchemicaliën kunnen worden geproduceerd.
Deze chemicaliën zijn N-vinylpyrrolidon (NVP) en N-methylpyrrolidon (NMP). NVP is het monomeer voor het veelgebruikte polymeer polyvinylpyrrolidon dat via additiepolymerisatie wordt gevormd uit NVP.



NVP

2p **23** Geef een gedeelte uit het midden van een molecuul polyvinylpyrrolidon in structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee eenheden NVP.

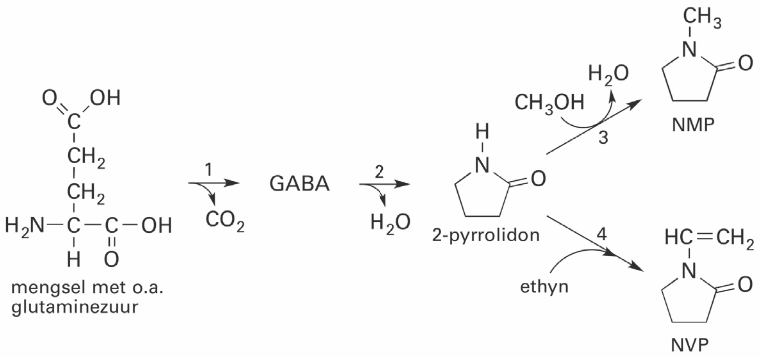
NMP is een oplosmiddel dat op grote schaal wordt gebruikt om koolwaterstoffen op te lossen. Het is ook goed oplosbaar in water. De oplosbaarheid van NMP in water is te verklaren met behulp van de lewisstructuur van een mesomere grensstructuur van NMP. In deze lewisstructuur komen formele ladingen voor.



NMP

3p **24** Geef de lewisstructuur van het hierboven weergegeven NMP en van de andere mesomere grensstructuur van NMP. Geef formele ladingen aan in de structuren. De lewisstructuren moeten voldoen aan de oktetregel.

In de onderstaande figuur zijn de routes weergegeven die de onderzoeker voorstelt om glutaminezuur uit het mengsel van aminozuren om te zetten tot NMP en NVP.
In deze figuur is een aantal structuurformules schematisch weergegeven.



In reactie 1 uit de figuur wordt het onzuivere glutaminezuur omgezet tot de stof GABA en CO_2. In een scheidingsruimte wordt GABA gescheiden van het afval, waarin onder andere ongereageerde aminozuren aanwezig zijn.
In reactie 2 treedt ringsluiting van GABA op waarbij water ontstaat.

2p **25** Geef de structuurformule van GABA.

In reactie 2 ontstaat 2-pyrrolidon, de grondstof voor zowel NMP als NVP.
Voor de productie van NVP laat men in reactie 4 het 2-pyrrolidon reageren met ethyn.

2p **26** Leg uit of reactie 4 uit de figuur een additie- of een substitutiereactie is.

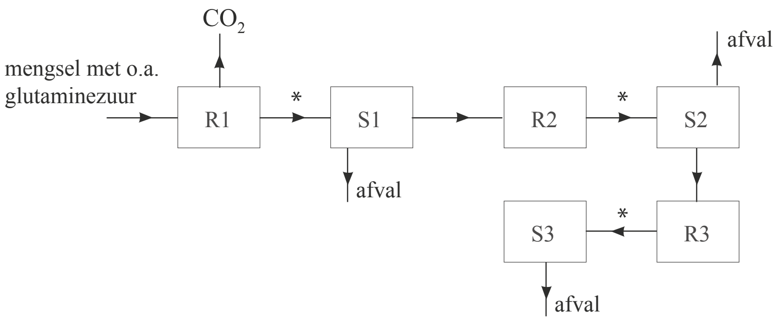
De onderzoeker heeft de verschillende stappen voor de productie van NMP en NVP uit glutaminezuur onderzocht met behulp van laboratoriumreactoren. Op basis van de resultaten heeft hij een industrieel productieproces ontworpen. Dit proces kan worden weergegeven met een blokschema. Dit blokschema is in de bijlage bij vraag 27 onvolledig weergegeven.

Hieronder is het productieproces van NMP en NVP beschreven.

1 In reactor R1 wordt een mengsel van aminozuren ingevoerd. In R1 vindt reactie 1 plaats (voor reacties zie bovenstaande figuur).
Voor reactie 1 zijn zowel de omzetting als de selectiviteit 100%.
2 In scheidingsruimte S1 wordt het mengsel afkomstig uit R1 volledig gescheiden in GABA en afval van de ongereageerde aminozuren.
3 In R2 vindt reactie 2 plaats.
Voor reactie 2 zijn zowel de omzetting als de selectiviteit 100%.
4 In R2 treedt ook reactie 3 op. Methanol is hier in overmaat aanwezig. Voor reactie 3 is de omzetting 50% en de selectiviteit 92%.
5 In S2 wordt het mengsel afkomstig uit R2 met behulp van destillatie gescheiden in vier stromen: NMP, 2-pyrrolidon, methanol en afval. De overmaat methanol kan voor 95% worden teruggevoerd naar R2. De overige 5% bevindt zich met onder andere water in het afval van S2.
6 Het 2-pyrrolidon dat in R2 niet heeft gereageerd, wordt volledig doorgevoerd naar reactor R3. Hier treedt reactie 4 op.
Voor reactie 4 is de omzetting 100% en de selectiviteit 90%.
7 In S3 wordt ten slotte het NVP gescheiden van een afvalstroom.

3p **27** Maak het blokschema in de bijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.
- Waar in het blokschema een * voorkomt, hoeft niets te worden aangegeven.

bijlage bij vraag 27



De bovenstaande meetgegevens zijn verkregen in een laboratoriumopzet van de fabriek. De metingen zijn gedaan aan een mengsel van aminozuren waarin 1538 kg glutaminezuur aanwezig was.
De term omzetting geeft aan welk percentage van het aantal mol beginstof in een reactie is omgezet. De term selectiviteit geeft aan welk percentage van het aantal mol omgezette stof heeft gereageerd tot het gewenste product.

3p **28** Bereken de massa NMP en de massa NVP die uit deze hoeveelheid glutaminezuur werden gevormd.

Hints bij examen 2017-I[1)]

2 Omcirkel genoeg atomen om de twee watermoleculen te vormen die ontstaan bij de ringsluiting.

3 Vergelijk Phe met Tyr (Binas 67H1).

4 De code op m-RNA voor Tyr en Phe verschilt bij de middelste base.

5 Hoeveel basen zijn al afgelezen als aminozuur 110 wordt gevormd?

6 Gebruik de evenwichtsvoorwaarde en vul [H_3O^+] in.

7 Min en plus trekken elkaar aan; min en min stoten elkaar af.

8 Hoeveel μmol zuivere PAL vormt per minuut 158 μmol kaneelzuur?

9 Bedenk dat de verbrandingswarmte van waterstof overeenkomt met de vormingswarmte van waterdamp.

10 Ga uit van de molecuulmassa van N-ethylcarbazool. Hoeveel neemt die toe?

11 Vergelijk de concentraties na 400 minuten.

12 Vergelijk de maximale concentraties in de diagrammen.

13 Onder welke (afwijkende) omstandigheden vinden opslag en vervoer plaats?

14 Geef in elk geval boven elkaar twee verschillende overgangstoestanden weer.

15 Het andere molecuul dat ontstaat (naast BOC-4-hydroxystyreen en methylpropaan-2-ol) bevat geen H atomen.

16 De eenheden zitten ergens in het polymeer; het gaat niet over losse moleculen.

17 H^+ ionen zijn hier een katalysator. Wat weet je van katalysatoren?

18 Wat ontstaat er als een (gebonden) OH groep een H^+ afstaat?

19 Methoxybenzeen is apolair.

20 Reactie 2 laat zien wat het effect is van meer of minder waterstof. Hoe beïnvloedt dat reactie 3 en vervolgens andere reacties?

21 Twee zuurgroepen hebben met twee alcoholgroepen gereageerd.

22 Waar botsen de deeltjes met elkaar?

23 Alleen de dubbele C=C binding doet mee aan de polymerisatiereactie.

24 In de andere mesomere grensstructuur bevindt zich geen vrij elektronenpaar meer op het stikstofatoom.

25 Je kunt de structuurformule van GABA het gemakkelijkst afleiden uit reactie 2.

26 Je moet daarvoor de kenmerken kennen van beide reactietypes.

27 Lees de beschrijving van het blokschema door. Wat gebeurt er allemaal in R2?

28 De helft van (het aantal mol) glutaminezuur reageert tot (onzuiver) NMP, de andere helft tot (onzuiver) NVP.

1) Een 1-puntsvraag (hier 1) krijgt geen hint.

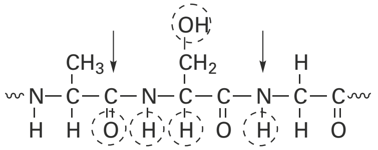
©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij examen 2017-I

PAL

1p **1** NH_3

4p **2** *Een juist antwoord kan er als volgt uitzien:*



beide uiteinden open [1p], structuurformule juist [1p], pijlen op juiste plaats(en) [1p], juiste O en H atomen omcirkeld [1p]

2p **3** *Mogelijke chemische redenen die verschil in enzymactiviteit verklaren (noem er twee):*
De restgroepen van fenylalanine (Phe) en tyrosine (Tyr) verschillen alleen wat betreft de (fenolische) OH groep (Binas 67H1), dus
- kan Tyr wel waterstofbruggen vormen en Phe niet;
- zorgt de OH groep hier voor een zwak zuur milieu, dat kan met Phe niet;
- is Tyr enigszins polair terwijl Phe apolair is;
- blijkt de fenylgroep zelf niet van belang voor de vorm van het eiwit, maar de OH groep wel.

Alle verschillen die niet chemisch zijn, bv. de grootte van de groepen, zijn hier niet juist.

3p **4** Uit Binas 71G blijkt dat de code op het messenger-RNA voor Tyr UAU of UAC is en voor Phe UUU of UUC. Zij verschillen dus bij de middelste base. [1p]
A op het mRNA betekent T op de matrijsstreng en dus (weer) A op de coderende streng (zie Binas 71E). [1p]
U op het mRNA betekent A op de matrijsstreng en dus T (in plaats van U) op de coderende streng. [1p]

Samengevat:	actieve PAL	inactieve PAL
base op coderende streng:	A	T
base op matrijsstreng:	T	A

2p **5** *Voorbeeld van een juist antwoord:*
Elk eiwit wordt gecodeerd door 3 basen dus het aminozuur 110 begint nadat $3 \cdot 109 = 327$ basen zijn afgelezen. [1p] Omdat de middelste base voor Tyr en Phe verschilt, zal de puntmutatie het nummer 327 + 2 = 329 hebben. [1p]

4p **6** pH = 8,80 $\Rightarrow$ $[H_3O^+] = 10^{-8,80} = 1,58 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1} [1p]
Het zuur-base-evenwicht van de aminogroep van fenylalanine is te beschrijven als:
$R{\sim}NH_3^+ + H_2O \rightleftarrows R{\sim}NH_2 + H_3O^+$
Hiervoor geldt als evenwichtsvoorwaarde: $K_z = 7,4 \cdot 10^{-10} = \dfrac{[H_3O^+]\,[R{\sim}NH_2]}{[R{\sim}NH_3^+]}$ [1p]
$= \dfrac{1,58 \cdot 10^{-9} \cdot [R{\sim}NH_2]}{[R{\sim}NH_3^+]} \Rightarrow \dfrac{[R{\sim}NH_2]}{[R{\sim}NH_3^+]} = \dfrac{7,4 \cdot 10^{-10}}{1,58 \cdot 10^{-9}} = \dfrac{0,468}{1,00}$ [1p]
Het percentage aan $R{\sim}NH_3^+$ is $\dfrac{1,00}{1,00 + 0,47} \cdot 100\% = 68\%$ (2 significante cijfers).

2p **7** Er vindt aantrekking plaats tussen de negatieve O van het enzym en de (tegengesteld geladen) $\sim NH_3^+$ groep. Tegelijk stoot de negatieve O van het enzym de negatieve O in het fenylalanine af (zodat die groepen zo ver mogelijk van elkaar vandaan blijven).

3p **8** De 148 mg onzuivere PAL bevat 90 massaprocent PAL dus $0,90 \cdot 148 = 133$ mg. [1p]
1 *m*mol PAL heeft een massa van $2,75 \cdot 10^5$ *mg* (gegeven) $\Rightarrow$
133 mg komt overeen met $\dfrac{133 \text{ mg}}{2,75 \cdot 10^5 \text{ mg mmol}^{-1}} = 4,84 \cdot 10^{-4}$ mmol PAL. [1p]
Deze $4,84 \cdot 10^{-4}$ mmol PAL kan per minuut de vorming van 158 µmol of 0,158 mmol kaneelzuur katalyseren (gegeven) $\Rightarrow$ 1 mmol van het enzym kan
$\dfrac{1,00}{4,84 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,158$ mmol = 326 mmol kaneelzuur helpen vormen $\Rightarrow$
de TOF van PAL is $3,3 \cdot 10^2$ (2 significante cijfers). [1p]

Waterstofopslag in carbazool

3p **9** 1,0 $m^3 = 1,0 \cdot 10^3$ L benzine levert bij verbranding $3,3 \cdot 10^{10}$ J (gegeven) $\Rightarrow$
50 L benzine levert een chemische energie van $\dfrac{50}{1,0 \cdot 10^3} \cdot 3,3 \cdot 10^{10}$ J $= 1,65 \cdot 10^9$ J. [1p]
Een waterstofauto heeft voor dezelfde afstand maar de helft nodig, dus $8,25 \cdot 10^8$ J.
De verbrandingswarmte van waterstof is gelijk aan de vormingswarmte van waterdamp, dus $-2,42 \cdot 10^5$ J mol^{-1} (Binas 57A). [1p]
1 mol H_2 heeft een massa van 2,016 g (Binas 99) $\Rightarrow$ 2,016 g H_2 levert bij verbranding $2,42 \cdot 10^5$ J $\Rightarrow$ voor dezelfde afstand moet de benodigde energie ($8,25 \cdot 10^8$ J) voor de waterstofauto geleverd worden door $\dfrac{8,25 \cdot 10^8 \text{ J}}{2,42 \cdot 10^5 \text{ J}} \cdot 2,016$ g $= 6,9 \cdot 10^3$ g = 6,9 kg H_2 (2 significante cijfers). [1p]

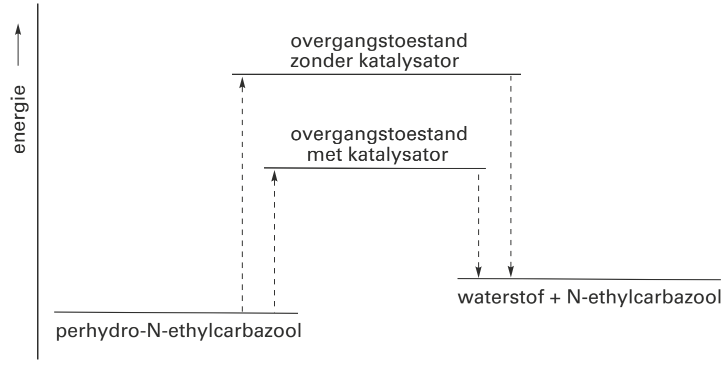
2p **10** Uit de structuurformule van N-ethylcarbazool (zie opgave) is af te leiden dat de molecuulformule $C_{14}H_{13}N$ is. De massa van een molecuul $C_{14}H_{13}N$ is:
$14 \cdot 12,01 + 13 \cdot 1,008 + 14,01 = 195,25$ u (Binas 99).
Om alle dubbele bindingen in één molecuul $C_{14}H_{13}N$ om te zetten in enkele bindingen zijn 6 moleculen H_2 (= 12 H atomen) nodig. [1p]
De molecuulmassa neemt dan toe met $12 \cdot 1,008 = 12,096$ u (Binas 99).
In procenten bedraagt deze toename $\dfrac{12,096}{195,25} \cdot 100\% = 6,2\%$. [1p]
Er kan ook worden gerekend met molaire massa's (in g mol^{-1}). Uitgaande van de gegevens zou het antwoord gegeven kunnen worden in vier significante cijfers, maar zo'n nauwkeurigheid is voor deze vraag van geen belang.

2p **11** Bij 400 minuten zijn de concentraties van de tussenproducten 2, 3 en 4 nog niet tot nul gedaald. Er kan dus nog steeds perhydro-N-ethylcarbazool worden gevormd.
Dit is ook terug te zien aan de concentratie die deze stof bij 400 minuten heeft bereikt. Die is minder dan $3,0 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1} die geldt voor de beginstof, terwijl de molverhouding van beginstof en product 1 : 1 zou moeten zijn.
Het is voldoende als een van de bovenstaande observaties is gedaan. [2p]

2p **12** Tussenproduct 3 loopt op tot de hoogste concentratie van de tussenproducten. [1p]
Dit product wordt dus sneller gevormd dan het wordt omgezet. De stap van tussenproduct 3 naar tussenproduct 4 is blijkbaar de snelheidsbepalende stap. [1p]

2p **13** Niet alleen is de vorming van waterstof uit perhydro-N-ethylcarbazool endotherm, het moet ook nog gebeuren bij een hoge temperatuur (200 °C) en in aanwezigheid van een katalysator. [1p]
Bij opslag en vervoer treden dat soort omstandigheden niet op. [1p]

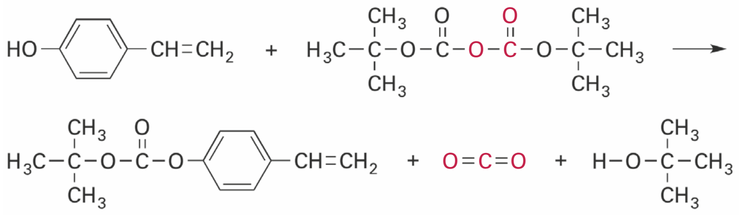
2p **14** *Een juist antwoord kan er als volgt uitzien:*



niveau van producten hoger dan van beginstof [1p], beide overgangstoestanden nog hoger en zonder katalysator het hoogst [1p]

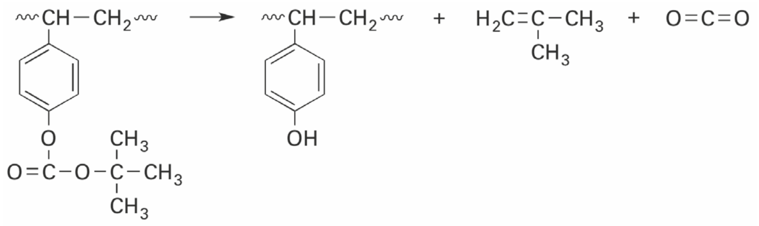
Polymeren maken de chip

2p **15** *De totale reactievergelijking ziet er bijvoorbeeld als volgt uit:*



na de pijl structuurformule van de alcohol [1p] en die van CO_2 [1p]

3p **16** *Een mogelijke weergave van de reactievergelijking is de volgende:*



voor en na de pijl juiste C–C binding in monomeereenheden [1p], rest van de monomeereenheden juist [1p], structuurformules van CO_2 en methylpropeen na de pijl [1p]

2p **17** PAG treedt op als katalysator (zie opgave) en wordt dus niet verbruikt. [1p]
Omdat de H^+ ionen door de laag kunnen diffunderen, kunnen zij achtereenvolgens meerdere BOC-4-hydroxystyreen-eenheden bereiken en helpen omzetten (in hydroxystyreeneenheden). De in de vraag genoemde molverhouding zal dus kleiner zijn dan 1. [1p]

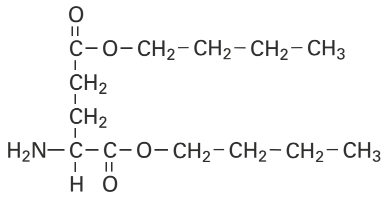
2p **18** Als de (fenolische) OH groepen elk een H^+ afstaan, krijgen de polymeermoleculen op veel plaatsen een negatieve lading (van O^- groepen). [1p]
Doordat watermoleculen dipoolmoleculen zijn, kunnen zij negatieve ionen hydrateren, die daardoor in het (basische) water oplossen. [1p]

2p **19** *Voorbeeld van een juist antwoord is:*
De BOC-4-hydroxystyreen-eenheden in copolymeer X zijn apolair/hydrofoob. [1p]
Ook methoxybenzeen is apolair/hydrofoob. Stoffen met vergelijkbare eigenschappen mengen in het algemeen goed, dus copolymeer X zal in methoxybenzeen oplossen. [1p]
Bij mengen en oplossen geldt het chemische principe van soort-zoekt-soort.

3p **20** Als de H_2 concentratie wordt verlaagd, neemt de etssnelheid toe.
Als de H_2 concentratie wordt verlaagd, neemt de selectiviteit af.
Het etsen van de SiO_2 laag vindt onder andere plaats door F· (in reactie 4, zie opgave). Als er minder H_2 aanwezig is, zullen er (in reactie 2) minder H· radicalen ontstaan, waardoor er (in reactie 3) minder F· worden afgevangen.
Er is dan meer F· voor reactie 4 en 6. [1p]
Reactie 4 zal dus sneller verlopen $\Rightarrow$ etssnelheid van de SiO_2 laag neemt toe. [1p]
Maar ook reactie 6 (aantasting van de Si laag) neemt toe $\Rightarrow$ selectiviteit neemt af. [1p]
Reactie 5 betreft ook etsing van de SiO_2 laag, maar de snelheid daarvan wordt niet door de aanwezigheid van meer of minder waterstof beïnvloed.

Chemicaliën uit biomassa

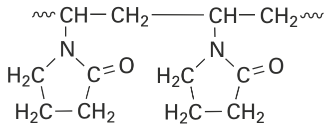
2p **21** *De di-ester kan als volgt worden weergegeven:*



herkenbaar skelet van glutaminezuur [1p], juiste weergave estergroepen [1p]

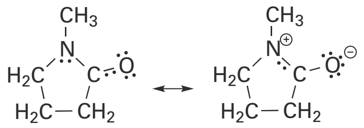
2p **22** De reactie kan alleen plaatsvinden waar de vloeistofmoleculen met elkaar in contact komen. Naarmate het mengsel heftiger wordt geschud, worden de druppeltjes van de vloeistoffen kleiner en daardoor neemt het contactoppervlak toe. [1p]
Bij een groter contactoppervlak zullen per tijdseenheid meer deeltjes botsen. Er zijn dan ook meer effectieve botsingen en de reactie zal dus sneller verlopen. [1p]

2p **23** *Het stukje polymeerketen kan als volgt worden getekend:*



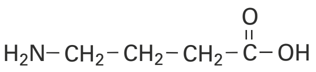
opgebouwd uit twee eenheden en open uiteinden [1p], rest van structuur juist [1p]

3p **24** *Het gaat hier om de volgende twee grensstructuren:*



In plaats van dubbele punten (internationaal gebruikelijk) mogen ook streepjes worden geplaatst.
grensstructuur met C=N in ring [1p], hierin juiste formele ladingen [1p], niet-bindende elektronen juist en alle atomen voldoen aan octetregel [1p]

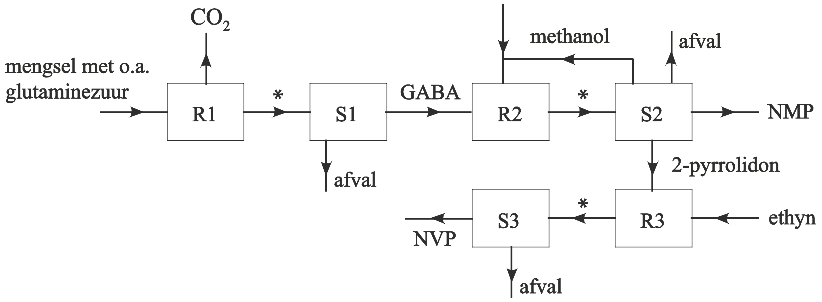
2p **25** *De structuurformule van GABA kan het eenvoudigst als volgt worden weergegeven:*



Bij de afsplitsing van CO_2 (reactie 1) verdwijnt een carbonzuurgroep van glutaminezuur. Daarna reageert de overgebleven zuurgroep met de aminogroep (reactie 2). Hierdoor ontstaat een ring met vier koolstofatomen. De aminogroep zat dus op C-4.
koolstofketen van 4 C atomen met amino- en zuurgroep [1p], *aminogroep op plaats 4 en rest juist* [1p]

2p **26** Bij reactie 4 ontstaan steeds uit twee moleculen een nieuw molecuul, waarbij een drievoudige binding in een dubbele binding wordt omgezet. [1p]
Er vindt dus een additiereactie plaats. [1p]

3p **27** *Een volledig blokschema kan er als volgt uitzien:*



GABA bij de pijl tussen S1 en R2 en 2-pyrrolidon bij de pijl tussen S2 en R3 [1p], *instroom van ethyn in R3 en uitstroom van NMP uit S2 en uitstroom van NVP uit S3* [1p], *invoer van methanol van buiten in R2 en terugvoer van methanol uit S2 naar R2* [1p]

3p **28** Als reactie 2 is verlopen, is er nog geen glutaminezuur verloren gegaan, want reacties 1 en 2 hebben volledig tot gewenst product geleid. Bij reactie 3 wordt de helft van het glutaminezuur (dus 769 kg) voor 92% omgezet in NMP en bij reactie 4 de andere helft (769 kg) voor 90% in NVP (zie figuur en beschrijving van het blokschema in opgave). [1p]
1 (k)mol glutaminezuur ($C_5H_9O_4N$) heeft een massa van $5 \cdot 12{,}01 + 9 \cdot 1{,}008 + 4 \cdot 16{,}00 + 14{,}01 = 147{,}13$ (k)g (Binas 99).
1 (k)mol NMP (C_5H_9ON) heeft een massa van $5 \cdot 12{,}01 + 9 \cdot 1{,}008 + 16{,}00 + 14{,}01 =$
$= 99{,}13$ (k)g.
1 (k)mol NVP (C_6H_9ON) heeft een massa van $6 \cdot 12{,}01 + 9 \cdot 1{,}008 + 16{,}00 + 14{,}01 =$
$= 111{,}14$ (k)g. [1p]
769 kg glutaminezuur komt overeen met $\frac{769\text{ kg}}{147{,}13\text{ kg kmol}^{-1}} = 5{,}23$ kmol.

Dit wordt voor 92% omgezet in NMP dus in $0{,}92 \cdot 5{,}23$ kmol $= 4{,}81$ kmol NMP.
De massa hiervan is $4{,}81\text{ kmol} \cdot 99{,}13\text{ kg kmol}^{-1} = 4{,}8 \cdot 10^2$ kg NMP.
De andere helft van het glutaminezuur, dus ook 5,23 kmol, wordt voor 90% omgezet in NVP dus in $0{,}90 \cdot 5{,}23$ kmol $= 4{,}71$ kmol NVP.
De massa hiervan is $4{,}71\text{ kmol} \cdot 111{,}14\text{ kg kmol}^{-1} = 5{,}2 \cdot 10^2$ kg NVP. [1p]
De antwoorden zijn in 2 significante cijfers, omdat de percentages in 2 significante cijfers zijn gegeven.

Examen 2017-II

Kerosine uit zonlicht

Europese chemici zijn erin geslaagd om vliegtuigbrandstof (kerosine) te produceren uit koolstofdioxide en water. De onderzoekers gebruikten voor deze omzetting een zogeheten solar-reactor. Hierin wordt zonlicht gebundeld waardoor in de reactor een zeer hoge temperatuur ontstaat. De reactie (reactie 1) tussen koolstofdioxide en water verloopt bij hoge temperatuur (1000 K).

$4\ H_2O + 2\ CO_2 \rightarrow 2\ CO + 4\ H_2 + 3\ O_2$ (reactie 1)

3p **1** Bereken de reactiewarmte voor reactie 1 per mol water. Neem aan dat onder deze omstandigheden de waardes van de vormingswarmten uit Binas mogen worden gebruikt.

De gevormde zuurstof moet worden verwijderd voordat het gasmengsel verder kan worden gebruikt. De onderzoekers hebben hiervoor in de reactor een fijn gaas aangebracht, bedekt met cerium(III)oxide.
Als cerium(III)oxide reageert met zuurstof ontstaat cerium(IV)oxide (reactie 2).
Uiteindelijk wordt door reacties 1 en 2 een mengsel van CO en H_2 verkregen.

2p **2** Geef de vergelijking voor reactie 2.

2p **3** Geef aan hoeveel mol cerium(III)oxide minimaal aanwezig moet zijn per mol CO_2 voor het wegvangen van alle zuurstof die ontstaat bij reactie 1. Licht je antwoord toe.

Het in de reactor gevormde cerium(IV)oxide kan door sterke verhitting weer worden omgezet tot cerium(III)oxide (reactie 3). De onderzoekers willen reacties 1 en 2 uitvoeren met een continue instroom en uitstroom van de gassen. Om de productie van CO en H_2 uit te voeren als een continuproces moeten reacties 1 en 3 tegelijk plaatsvinden.

3p **4** Geef een mogelijk blokschema van deze productie van CO en H_2.
Uit het antwoord moet blijken dat het proces als een continuproces verloopt. Geef reactoren en stofstromen weer. Zet bij alle stofstromen de namen en/of formules van de stoffen.[1)]

Het gasmengsel waar de zuurstof uit is verwijderd, ook wel syngas genoemd, werd door de onderzoekers met het Fischer-Tropsch-proces omgezet tot kerosine. De gevormde kerosine had een gemiddelde molecuulformule van $C_{14}H_{28}$. Als bijproduct ontstond alleen water.

2p **5** Geef de vergelijking voor de vorming van deze kerosine met het Fischer-Tropsch-proces.

3p **6** Bereken hoeveel ton CO_2 wordt afgevangen voor het produceren van 20 m^3 van deze kerosine ($T = 298$ K, $p = p_0$). Ga er bij de berekening vanuit dat geen andere koolwaterstoffen dan kerosine ontstaan. Maak gebruik van de volgende gegevens:
– neem aan dat H_2 in overmaat beschikbaar is;
– de dichtheid van de kerosine bedraagt $7{,}9 \cdot 10^{-1}$ g mL^{-1}.

1) Ter vereenvoudiging mag je hierbij aannemen dat ook vaste stoffen in een stofstroom kunnen worden opgenomen.

KNOxOUT™-verf

Stikstofoxiden (NO_x) worden voornamelijk uitgestoten door motorvoertuigen en zijn een belangrijke veroorzaker van luchtvervuiling en zure regen. Vooral het roodbruine NO_2 is giftig en een belangrijke veroorzaker van smog. In Makati, een grote stad in de Filipijnen, is een groot project van start gegaan om de NO_x uitstoot te verminderen. Het gemeten gemiddelde volumepercentage NO_2 op de plek van het project (metrostation Guadalupe) was in 2009 meer dan $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ %.

3p **7** Laat met een berekening zien of het gemeten gemiddelde volumepercentage NO_2 hoger of lager was dan de grenswaarde van NO_2 (TGG 8 uur). (T = 298 K, $p = p_0$)

In Makati verfde men het drukke metrostation Guadalupe met een speciaal soort verf: de zogeheten KNOxOUT™-verf van de Filipijnse firma Boysen. Deze verf zorgde ervoor dat de NO_x concentratie drastisch daalde. Dit succes is te danken aan de katalysator TiO_2 die in de verf verwerkt is. TiO_2 zet water- en zuurstofmoleculen onder invloed van uv-straling om volgens reactie 1.

$H_2O + O_2 \rightarrow H^+ + HO\bullet + O_2^-$ (reactie 1)

2p **8** Leg mede aan de hand van de formules van de betrokken deeltjes uit of deze omzetting van water en zuurstof kan worden opgevat als een redoxreactie of als een zuur-basereactie.

De gevormde deeltjes reageren met NO_x tot salpeterzuur. Hierbij wordt uit elk deeltje NO_x één deeltje salpeterzuur gevormd.
Het gevormde salpeterzuur wordt vervolgens door het in de verf aanwezige calciumcarbonaat ($CaCO_3$) volledig geneutraliseerd. De stoffen die bij deze reactie ontstaan, spoelen tijdens een regenbui weg. Als het gevormde salpeterzuur volledig wordt geneutraliseerd door calciumcarbonaat ontstaan CO_2 en opgelost calciumnitraat.

3p **9** Geef de vergelijking van de reactie van calciumcarbonaat met opgelost salpeterzuur waarbij onder andere CO_2 en opgelost calciumnitraat ontstaan.

In het experiment in Makati werd in totaal 4100 m^2 muur geverfd.
Gemiddeld zette de verf per m^2 muur 0,26 gram aan NO_x per dag om tot salpeterzuur.
Er is gepland om de muur elke vijf jaar opnieuw te verven.

4p **10** Leg uit, met behulp van een berekening van de benodigde massa aan calciumcarbonaat per m^2 muur, of de verf gedurende vijf jaar het ontstane salpeterzuur kan neutraliseren.
Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:
- per m^2 muur is 0,40 L verf nodig;
- de dichtheid van de verf bedraagt 1,52 kg L^{-1};
- de gemiddelde molaire massa van NO_x is 30,8 g mol^{-1}.

Batterijen opladen met NaSi

In 2012 werd op een vakantiebeurs een draagbare batterijoplader gepresenteerd om bijvoorbeeld een mobieltje op te laden. In de oplader bevindt zich een eenmalig te gebruiken capsule met natriumsilicide. Het benodigde natriumsilicide wordt bereid door siliciumpoeder en vloeibaar natrium met elkaar te laten reageren bij 400 °C.

De verhoudingsformule van natriumsilicide is NaSi. Natriumsilicide is opgebouwd uit Na^+ en Si_4^{4-} ionen. Een Si_4^{4-} ion heeft de vorm van een tetraëder. Op elk hoekpunt van de tetraëder is een Si deeltje aanwezig.

3p **11** Geef de lewisstructuur van een ion Si_4^{4-}. Geef formele ladingen aan.

In de oplader wordt het natriumsilicide in contact gebracht met water, waarbij waterstof ontstaat (reactie 1).

$2\ NaSi\ (s) + 5\ H_2O\ (l) \rightarrow Na_2Si_2O_5\ (s) + 5\ H_2\ (g)$ (reactie 1)

In de technische toelichting bij de oplader staat dat een capsule 4,5 g natriumsilicide-poeder bevat. Per capsule ontstaat 4,0 L waterstofgas (T = 298 K, $p = p_0$).

3p **12** Bereken het rendement van de waterstofproductie in de oplader (T = 298 K, $p = p_0$).

De gevormde waterstof stroomt naar het andere deel van de oplader waar zich een waterstofbrandstofcel bevindt. In de waterstofbrandstofcel wordt de waterstof omgezet tot water.

Bijzonder aan deze oplader is dat de oplader voor gebruik moet worden gevuld met water. Een persbericht over deze oplader kreeg daarom als titel ‘Mobieltje opladen met water’. Deze titel lijkt te suggereren dat de oplader zijn energie uit water haalt.

2p **13** Geef de vergelijking van de reactie die verloopt in de waterstofbrandstofcel en leg uit dat de energie die de oplader levert niet wordt geleverd door het toegevoegde water.

De oplader wordt in persberichten aangeprezen als duurzaam.
Om dat te onderbouwen, noemt de fabrikant de volgende punten:
- natriumsilicide wordt bereid uit grondstoffen die zeer ruimschoots aanwezig zijn op aarde: natriumchloride en siliciumdioxide (zand);
- de reactie waarbij natriumsilicide wordt gevormd uit natrium en silicium kost geen energie en levert geen enkel bijproduct op;
- tijdens stroomlevering komt alleen waterdamp in de atmosfeer;
- de capsule kan na gebruik bij het gewone afval omdat de uitgewerkte capsule geen schadelijke stoffen bevat.

Twee leerlingen twijfelen over de duurzaamheid van deze oplader. Ze merken dat de fabrikant positieve punten noemt, zoals de goede atoomeconomie van de vorming van natriumsilicide. Om een goede afweging te kunnen maken of deze oplader duurzaam is in productie en gebruik, vullen ze de bovenstaande opsomming aan. Ze noteren enkele gegevens over productie en gebruik van de oplader, waaruit blijkt dat niet wordt voldaan aan enkele uitgangspunten in de groene chemie.

3p **14** Noteer bij elk van de volgende uitgangspunten in de groene chemie een gegeven waaruit blijkt dat niet wordt voldaan aan deze uitgangspunten.
Gebruik gegevens uit de voorgaande teksten over de productie en het gebruik van de oplader. Gebruik onder andere Binas-tabel 97F.
Noteer je antwoord als volgt:
- Uitgangspunt 2: …
- Uitgangspunt 6: …
- Uitgangspunt 12: …

Om de waterstofproductie per gram poeder te verhogen heeft de fabrikant nog een andere capsule ontwikkeld waarin behalve natriumsilicide ook natriumboorhydride ($NaBH_4$) aanwezig is.
De reactie tussen natriumsilicide-poeder en water verloopt snel en exotherm. Natriumboorhydride-poeder reageert maar heel langzaam met water. Opmerkelijk is dat in het mengsel van natriumsilicide-poeder en natriumboorhydride-poeder beide stoffen snel worden omgezet.

1p **15** Geef een verklaring voor het gegeven dat zuiver natriumboorhydride slechts moeizaam met water reageert, maar wel snel reageert als het is gemengd met natriumsilicide.

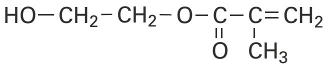
De fabrikant vermeldt niet in welke verhouding de twee stoffen gemengd zijn, maar wel dat 100 g van het mengsel na de reactie met water maximaal 15,7 g waterstof kan leveren.
Uit de reactie van natriumboorhydride met water ontstaan waterstof, natriumhydroxide en $B(OH)_3$. Dit is reactie 2.

2p **16** Geef de vergelijking van reactie 2.

4p **17** Bereken met behulp van reacties 1 en 2 hoeveel gram natriumsilicide aanwezig is in 100 g van dit mengsel.
Neem aan dat het rendement van beide reacties 100% bedraagt.

Zwetende gebouwen koelen af

Het koelen van kantoorgebouwen kost veel energie. Een manier om de energiekosten voor het koelen te verminderen is het dak van het gebouw met sponsachtig materiaal te bedekken dat regenwater opneemt.
Wanneer later de zon schijnt, verdampt het water waardoor het gebouw minder opwarmt. Een groep wetenschappers heeft onderzocht of een hydrogel hiervoor een geschikt materiaal is. Een hydrogel is een homogeen mengsel van een polymeer met water. De watermoleculen zijn ingesloten tussen de polymeerketens. Interacties tussen de ketens zorgen ervoor dat het mengsel niet vloeibaar is en niet ontmengt.
Wetenschappers onderzochten eerst of een hydrogel gebaseerd op het polymeer pHEMA geschikt was om gebouwen te koelen.
pHEMA is het additiepolymeer van HEMA.



pHEMA wordt bereid door aan een mengsel van HEMA met water een kleine hoeveelheid ammoniumpersulfaat, $(NH_4)_2S_2O_8$, toe te voegen. De initiatiereactie van de polymerisatie is hieronder weergegeven.

$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ SO_4^-$ (initiatie)

Het deeltje SO_4^- is het radicaal dat de polymerisatie op gang brengt.

2p **18** Geef een mogelijke lewisstructuur van het deeltje SO_4^-, waaruit blijkt dat het deeltje een radicaal is. Geef formele ladingen aan.
Neem aan dat de covalentie van zwavel zes is.

Het radicaal SO_4^- reageert met HEMA, waardoor uiteindelijk pHEMA ontstaat.

3p **19** Geef de vergelijking van de propagatiereactie van een deeltje SO_4^- met een molecuul HEMA. Geef het deeltje SO_4^- aan met R•.
Geef met pijlen aan hoe elektronen zich verplaatsen tijdens de reactie.

pHEMA kan veel water opnemen. Als pHEMA geheel met water wordt verzadigd, bedraagt het massapercentage water in de ontstane hydrogel 72%.

2p **20** Bereken hoeveel moleculen water per monomeereenheid in deze hydrogel van pHEMA worden opgenomen. Neem aan dat het massapercentage ammonium-persulfaat in de hydrogel te verwaarlozen is.

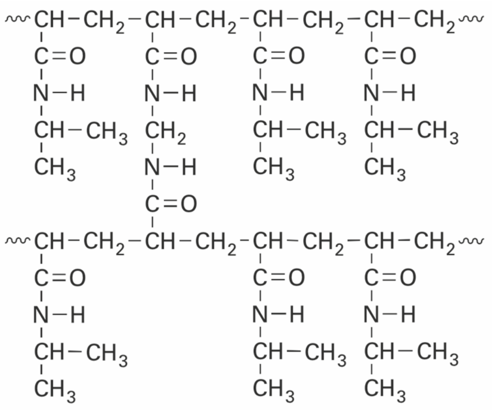
Omdat pHEMA in de praktijk bleek tegen te vallen, is het verwante polymeer pNIPAM onderzocht. In de bijlage bij vraag 22 is een gedeelte van de microstructuur van pNIPAM weergegeven. pNIPAM is een netwerkpolymeer dat wordt gemaakt uit twee monomeren.Bij de polymerisatie treden uitsluitend additiereacties op.

2p **21** Geef de structuurformule van het monomeer dat voor de crosslinks in pNIPAM zorgt.

Als pNIPAM-korrels worden samengevoegd met water bij een temperatuur onder 33 °C zwelt het materiaal op door opname van water. Ketendelen van pNIPAM worden dan volledig omgeven door watermoleculen.

2p **22** Geef in de uitwerkbijlage weer hoe twee watermoleculen gebonden zijn aan pNIPAM.

bijlage bij vraag 22



Als een dak wordt bedekt met een laag pNIPAM-korrels, kan het materiaal water opnemen tijdens regenbuien. Als dan later de zon schijnt neemt de natte hydrogel energie op én verdampt het water. Hierdoor zal een gebouw minder opwarmen. Omdat het proces herhaalbaar is, kan het materiaal langere tijd worden gebruikt.

Het eerder onderzochte pHEMA is niet geschikt voor deze toepassing omdat bij het verdampen van water zich een harde korst van pHEMA vormt. Hierdoor wordt de opname van water belemmerd.
De onderzoekers veronderstellen dat dit wordt veroorzaakt doordat tijdens het opdrogen de polymeerketens van pHEMA zich regelmatig rangschikken waardoor kristallijne gebieden worden gevormd. De interacties tussen de ketens zijn dan zo sterk dat watermoleculen niet meer tussen de ketens kunnen dringen.

2p **23** Leg uit op microniveau waarom in pNIPAM geen kristallijne gebieden worden gevormd tijdens het opdrogen.

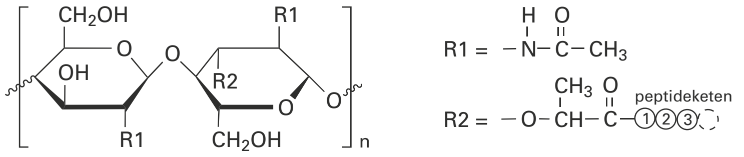
Om de koelende werking van pNIPAM te onderzoeken, zijn temperatuurmetingen gedaan aan een miniatuurhuis waarvan het dak met een laag pNIPAM-korrels is bedekt. Aan het begin van de meting werd de laag verzadigd met water. Het miniatuurhuis werd vervolgens verwarmd onder een sterke lamp, terwijl de temperatuur van de natte hydrogel werd gemeten. De temperatuur van de natte hydrogel steeg van 24 °C tot 33 °C door de opname van energie.
Bij 33 °C bleef de temperatuur constant totdat al het aanwezige water was verdampt. De totale hoeveelheid energie die op dat moment is opgenomen door de pNIPAM-laag hoeft niet meer door koeling te worden afgevoerd.

3p **24** Bereken hoeveel energie per m^2 is opgenomen door de pNIPAM-laag als gevolg van de temperatuurstijging en het verdampen van het water.
Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:
- in de laag was 2,8 kg water per m^2 aanwezig;
- het massapercentage water in de pNIPAM-laag bedroeg 84%;
- de soortelijke warmte van de natte hydrogel bedraagt $4{,}0 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1};
- de verdampingswarmte van water bedraagt $2{,}26 \cdot 10^6$ J kg^{-1}.

Bacteriële celwand

Bacteriën hebben behalve een celmembraan ook een celwand om hun cellen. Het belangrijkste bestanddeel van deze celwand is mureïne.
Mureïne bestaat uit lange sacharide-ketens die door korte peptideketens met elkaar zijn verbonden. In de sacharide-keten zijn afwisselend eenheden NAG en NAM aanwezig. In figuur 1 is een deel van de keten van mureïne weergegeven.

figuur 1

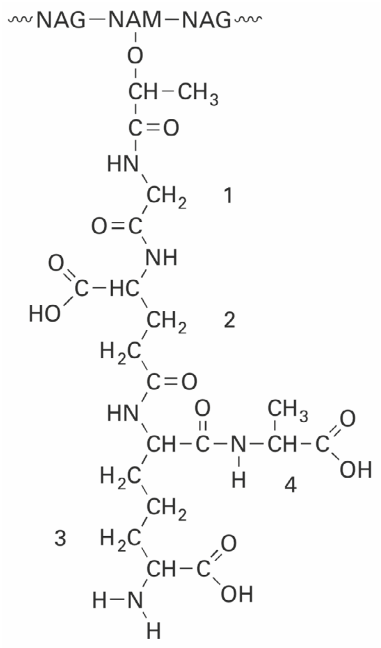


NAG en NAM zijn beide afgeleid van één van de monosachariden die zijn weergegeven in Binas-tabel 67F.

1p **25** Geef de naam van de monosacharide waarvan NAG en NAM beide zijn afgeleid.

Aan iedere NAM-eenheid is in R2 een korte peptideketen gebonden. Zowel het aantal aminozuren in de peptideketen als de samenstelling van de aminozuren is hierbij afhankelijk van de bacteriesoort. In figuur 2 is de peptideketen weergegeven die voorkomt in mureïne van de bacteriesoort *E. coli*. Aminozuur 2 in deze peptideketen is op een afwijkende manier in de keten opgenomen.

figuur 2



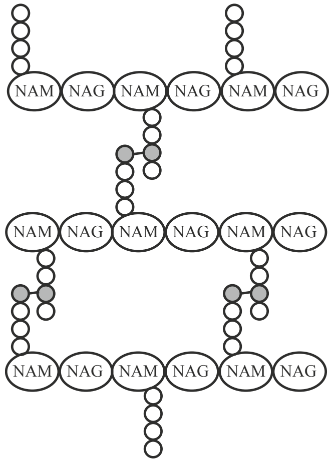
2p **26** Geef de naam van aminozuur 2 en geef aan wat er afwijkend is in de manier waarop dit aminozuur in de peptideketen is opgenomen. Gebruik Binas-tabel 67H.

Aminozuur 3 in de peptideketen bij *E. coli* is het zogeheten diaminopimelinezuur (DAP).

2p **27** Geef de structuurformule van het aminozuur DAP. Gebruik figuur 2.
Het aminozuur DAP is niet in Binas opgenomen.

De verschillende sacharide-ketens van mureïne liggen parallel aan elkaar.
Tussen de peptideketens aan de NAM-eenheden worden peptidebindingen gevormd.
Hierdoor ontstaan crosslinks zoals in figuur 3 schematisch is weergegeven.

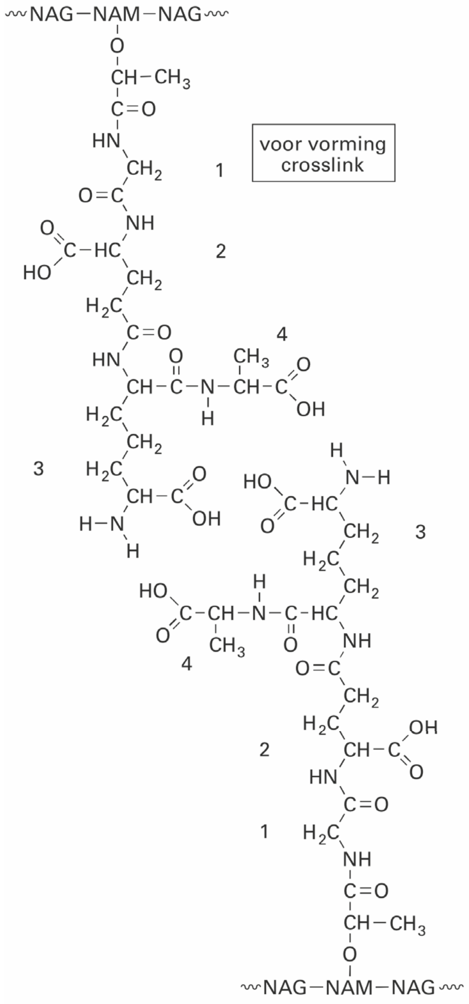
figuur 3

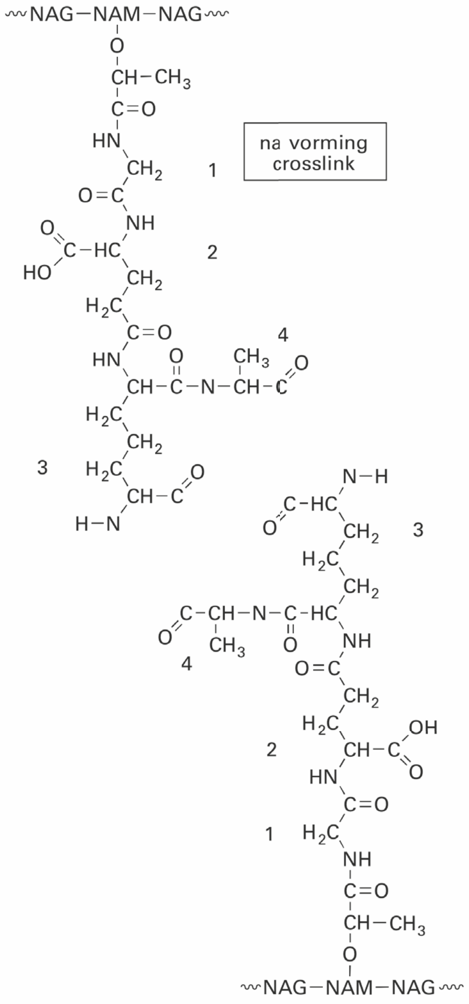


In *E. coli* komen crosslinks voor tussen het derde en het vierde aminozuur in de peptideketens.
In de bijlage bij vraag 28 zijn de structuurformules van twee mureïne-ketens van *E. coli* tweemaal weergegeven: eenmaal vóór de vorming van de crosslink en eenmaal ná de vorming van de crosslink.
In de weergave 'na vorming crosslink' zijn van sommige aminozuren enkele O en H atomen weggelaten.

2p **28** Geef in de bijlage in de weergave 'na vorming crosslink' weer hoe de peptideketens in mureïne van *E. coli* door middel van één peptidebinding met elkaar zijn verbonden. Vul de weggelaten H en O atomen aan waar nodig (zie volgende bladzijde).

bijlage bij vraag 28





Hints bij examen 2017-II[1)]

1 Water is als damp aanwezig.
2 De Romeinse cijfers geven de (positieve) ladingen aan van de ceriumionen.
3 Kijk naar de molverhoudingen in de reactievergelijkingen.
4 Je hoeft niet het probleem op te lossen hoe vaste stof van gassen wordt gescheiden.
5 Er zijn twee beginstoffen en twee producten.
6 Bereken hoeveel mol CO nodig is bij de productie van de gegeven hoeveelheid kerosine.
7 Herleid het volumepercentage tot de eenheid van de grenswaarde. Gebruik daarbij het molair volume.
8 Is er hier sprake van elektronenoverdracht of van overdracht van protonen (H^+)?
9 Sterke zuren en oplosbare zouten zijn in oplossing volledig in ionen gesplitst.
10 Bereken hoeveel gram $CaCO_3$ je in vijf jaar nodig zou hebben per vierkante meter om alle salpeterzuur te neutraliseren die uit 0,26 g NO_x ontstaat.
11 In de lewisstructuur staan alle elektronen(paren) getekend en geldt de octetregel.
12 Bereken hoeveel liter H_2 maximaal kan ontstaan.
13 Betrek bij je antwoord ook reactie 1.
14 Het gaat niet alleen om het gebruik, maar ook hoe de beginstoffen zijn gemaakt.
16 Er zijn twee beginstoffen en drie producten. Ga er van uit dat er geen overmaat aan water aanwezig is.
17 Stel dat in 100 gram mengsel *x* gram NaSi voorkomt. Zet de nog onbekende hoeveelheden van NaSi en $NaBH_4$ om in mol. Hoeveel waterstof kunnen die leveren?
18 Deze lewisstructuur voldoet niet aan de octetregel. S heeft zes elektronenparen om zich heen.
19 Een propagatiereactie is het vervolg van een initiatiereactie.
20 Als je de massaverhouding tussen water en een monomeereenheid kent, kun je de molverhouding berekenen.
21 De dwarsverbindingen (crosslinks) zijn moleculen die in twee ketens zijn ingebouwd.
22 Waar zit de (zwakke) elektrische lading in watermoleculen en waar in pNIPAM?
23 Waarom kunnen de ketens van pNIPAM niet zo bewegen dat ze een kristallijn gebied gaan vormen?
24 Er is zowel energie nodig voor de opwarming van de hydrogel als voor de verdamping van het water.
26 Het gevraagde aminozuur bevat naast de, in elk aminozuur aanwezige, amino- en zuurgroep nog een reactieve groep.
27 Waar zitten de peptidebindingen van aminozuur 3 met de aminozuren 2 en 4?
28 Alleen aminogroepen kunnen peptidebindingen vormen, niet een stikstofatoom naast een C=O binding.

1) De 1-puntsvragen (hier 15 en 25) krijgen geen hint.

Uitwerkingen bij examen 2017-II

Kerosine uit zonlicht

3p **1** Voor de reactiewarmte van reactie 1 (zie opgave) geldt: ΔE = vormingswarmte van 2 mol CO – vormingswarmte van 4 mol $H_2O(g)$ – vormingswarmte van 2 mol CO_2 = $2 \cdot -1{,}105 \cdot 10^5 + 4 \cdot 2{,}42 \cdot 10^5 + 2 \cdot 3{,}935 \cdot 10^5 = +15{,}34 \cdot 10^5$ J

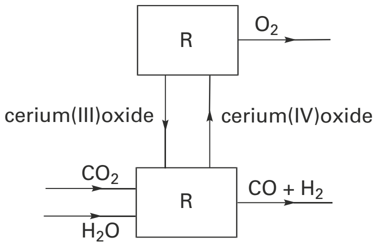
In reactie 1 staan 4 mol H_2O $\Rightarrow$ voor 1 mol H_2O geldt: $\Delta E = \frac{15{,}34 \cdot 10^5 \text{ J}}{4} = +3{,}84 \cdot 10^5$ J

Reactie 1 is sterk endotherm. Daarom is de hoge temperatuur nodig en is water dus aanwezig als waterdamp. Antwoord heeft twee significante decimalen.
juiste verwerking van vormingswarmten van water en CO_2 [1p], juiste verwerking van vormingswarmte van CO [1p], rest van berekening [1p]

2p **2** $2\ Ce_2O_3(s) + O_2(g) \rightarrow 4\ CeO_2(s)$
De Romeinse cijfers geven de ionladingen (3+ en 4+) aan van het cerium. Het zuurstofion heeft altijd lading 2–. De toestandsaanduidingen zijn niet verplicht.
voor de pijl uitsluitend Ce_2O_3 en O_2 [1p], na de pijl uitsluitend CeO_2 en juiste coëfficiënten [1p]

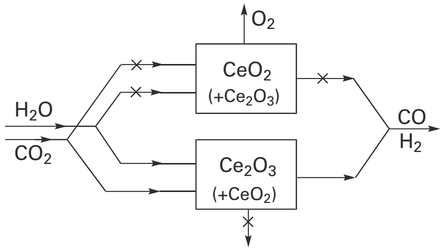
2p **3** In reactie 1 komt per mol CO_2 1,5 mol O_2 vrij. [1p] Om dit weg te vangen is tweemaal zoveel mol Ce_2O_3 nodig dus 3 mol Ce_2O_3. [1p]

3p **4** *In het correctiemodel van het examen werd het onderstaande blokschema gegeven:*



onderste reactor volledig [1p], andere reactor geplaatst met onderlinge stofstromen [1p], stofstroom van zuurstof uit tweede reactor [1p]

De auteurs van de Examenbundel zijn van mening dat de overdracht van een vaste stof van de ene ruimte naar de andere niet continu kan verlopen. Hoewel bovenstaand antwoord werd goed gerekend, is een parallel geschakelde opstelling waarin de vaste stoffen op hun plaats blijven, veel aannemelijker (zie hieronder).
Terwijl in de 'onderste' reactor de gasreactie plaatsvindt en alle Ce_2O_3 wordt omgezet in CeO_2, wordt in de 'bovenste' reactor juist door hoge verhitting CeO_2 omgezet in Ce_2O_3 en O_2. Vervolgens worden de gasstromen omgeschakeld en vindt het omgekeerde plaats. Daardoor kan er een continue omzetting plaatsvinden in CO en H_2.



2p **5** $14\ CO + 28\ H_2 \rightarrow C_{14}H_{28} + 14\ H_2O$
juiste stoffen voor en na de pijl [1p], juiste coëfficiënten [1p]

3p **6** De massa van 1 mol CO_2 is 44,010 g (Binas 98). De massa van 1 mol $C_{14}H_{28}$ is $14 \cdot 12{,}01 + 28 \cdot 1{,}008 = 196{,}36$ g (Binas 100).
De dichtheid van kerosine is $7{,}9 \cdot 10^{-1}$ g mL^{-1} = $7{,}9 \cdot 10^{-1}$ kg dm^{-3} = $7{,}9 \cdot 10^{2}$ kg m^{-3} ⇒ 20 m^3 kerosine heeft een massa van 20 $m^3 \cdot 7{,}9 \cdot 10^2$ kg m^{-3} = $1{,}58 \cdot 10^4$ kg = 15,8 ton. [1p]

methode 1 (met molberekening)

$1{,}58 \cdot 10^4$ kg kerosine komt overeen met $\frac{1{,}58 \cdot 10^4 \text{ kg}}{196{,}36 \text{ kg kmol}^{-1}} = 80{,}5$ kmol. [1p]

Om dit te maken is $14 \cdot 80{,}5 = 1{,}13 \cdot 10^2$ kmol CO nodig (zie antwoord 5) en dus ook $1{,}13 \cdot 10^2$ kmol CO_2 (zie reactie 1). Er wordt dus $1{,}13 \cdot 10^2$ kmol CO_2 afgevangen met een massa van $1{,}13 \cdot 10^2$ kmol $\cdot$ 44,010 kg $kmol^{-1}$ = $4{,}97 \cdot 10^4$ kg = 50 ton. [1p]

methode 2 (met massaverhouding)

reactie(s) in mol:	14 mol CO_2	→	1 mol $C_{14}H_{28}$
mol → g:	$14 \cdot 44{,}010 = 616{,}14$ g		196,36 g [1p]
gevraagd / gegeven:	*x* ton		16 ton

$x = \frac{616{,}14}{196{,}36} \cdot 16$ ton = 50 ton (koolstofdioxide) [1p]

KNOxOUT™-verf

3p **7** De grenswaarde van stikstofdioxide is 0,4 mg m^{-3} (Binas 97A).
1 m^3 lucht in het metrostation bevat $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ (volume)% stikstofdioxide; dat is $9{,}6 \cdot 10^{-8}$ m^3 NO_2. 1 mol van elk gas, dus ook van NO_2, heeft bij 298 K en $p = p_0$ een (molair) volume van $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3.

Het aantal mol NO_2 in de lucht bedraagt dus $\frac{9{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3}{2{,}45 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ mol. [1p]

1 mol NO_2 heeft een massa van 46,006 g ⇒ $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ mol heeft een massa van $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ mol $\cdot$ 46,006 g mol^{-1} = $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ g = 0,18 mg (NO_2). [1p]
De gemeten waarde is dus lager dan de grenswaarde van 0,4 mg m^{-3}. [1p]
Tot deze conclusie kom je ook, als je met de grenswaarde gaat berekenen wat dan het bijbehorende volumepercentage NO_2 in het metrostadion zou zijn.

2p **8** In de vergelijking van reactie 1 is goed zichtbaar dat O_2 een elektron heeft opgenomen. [1p] Er is dus sprake van een redoxreactie. [1p]
Blijkbaar treedt H_2O hier op als een reductor: $H_2O \rightarrow H^+ + HO\cdot + e^-$

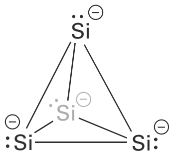
3p **9** $CaCO_3(s) + 2\ H_3O^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l) + CO_2(g)$
NO_3^- is een zogenoemd tribune-ion. Het verandert niet tijdens de reactie en komt daarom niet in de reactievergelijking voor. De reactievergelijking mag ook worden geschreven met H^+ i.p.v. H_3O^+ en de toestandsaanduidingen zijn niet verplicht.
juiste stoffen voor de pijl [1p], juiste stoffen na de pijl [1p], juiste coëfficiënten [1p]

4p **10** 1 m^2 verf zet per dag 0,26 g NO_x om in salpeterzuur. In 5 jaar is dat $5 \cdot 365 \cdot 0{,}26$ g = $4{,}75 \cdot 10^2$ g NO_x [1p] overeenkomend met $\frac{4{,}75 \cdot 10^2 \text{ g}}{30{,}8 \text{ g mol}^{-1}} = 15{,}4$ mol NO_x.

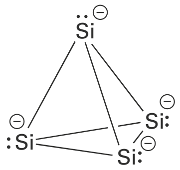
Hieruit ontstaat ook 15,4 mol HNO_3. [1p] Om dat te binden is 7,7 mol $CaCO_3$ nodig (zie antwoord 9). 1 mol $CaCO_3$ heeft een massa van 100,09 g. Voor 5 jaar moet elke m^2 verf dus 7,7 mol $\cdot$ 100,09 g mol^{-1} = $7{,}7 \cdot 10^2$ g $CaCO_3$ bevatten. [1p]
1 m^2 muur is met 0,40 L verf bedekt, dat een massa heeft van 0,40 L $\cdot$ 1,52 kg L^{-1} = 0,61 kg = $6{,}1 \cdot 10^2$ g. Dat is minder dan de $CaCO_3$ die in 5 jaar nodig is (zie hierboven), dus (zelfs al zou de verf voor 100% uit $CaCO_3$ bestaan) is er niet genoeg verf om 5 jaar lang het salpeterzuur te neutraliseren. [1p]

Batterijen opladen met NaSi

3p **11** *De siliciumatomen vormen zelf de tetraëder. Natrium is niet het centrale ion.*



of



In plaats van elektronenparen (internationaal gebruikelijk) mogen ook streepjes worden gebruikt voor de vrije elektronenparen.
tetraëder met 4 Si op de hoekpunten [1p], niet-bindende elektronenparen juist weergegeven [1p], negatieve ladingen bij de Si atomen [1p]

3p **12** 1 mol NaSi heeft een massa van 22,99 + 28,09 = 51,08 g (Binas 99).
4,5 g NaSi komt overeen met $\frac{4{,}5 \text{ g}}{51{,}08 \text{ g mol}^{-1}} = 8{,}81 \cdot 10^{-2}$ mol NaSi.
Volgens de vergelijking van reactie 1 (zie opgave) kan hieruit maximaal $2{,}5 \cdot 8{,}81 \cdot 10^{-2}$ mol = 0,220 mol H_2 ontstaan. [1p]
Bij een molair (gas)volume van $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3 (Binas 7) heeft 0,22 mol H_2 een volume van $0{,}220 \cdot 2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3 = $5{,}39 \cdot 10^{-3}$ m^3 = 5,39 L. [1p] Er ontstaat echter maar 4,0 L waterstof dus het rendement van reactie 1 is $\frac{4{,}0 \text{ L}}{5{,}39 \text{ L}} \cdot 100\% = 74\%$. (2 significante cijfers) [1p]

2p **13** *In de brandstofcel reageert waterstof met zuurstof uit de lucht.*
$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$ [1p]
Water is hier het eindproduct, de energie is afkomstig uit het mengsel van waterstof en zuurstof. Het gebruikte water in reactie 1 wordt hier weer teruggevormd. [1p]

3p **14** *Bij elk uitgangspunt zijn meerdere opmerkingen te maken, één per uitgangspunt is voldoende.*
uitgangspunt 2:
- Bij reactie 1 komt het merendeel van de atomen in een product terecht dat als afval beschouwd moet worden.
- Bij de bereiding van de benodigde Na en Si (uit NaCl en SiO_2) komen Cl en O niet in de producten terecht; de atoomeconomie is geen 100%.

uitgangspunt 6:
- Voor de bereiding van Na en Si is veel energie nodig.
- De reactie tussen Na en Si verloopt niet bij kamertemperatuur maar bij 400 °C.

uitgangspunt 12:
- Natrium is gevaarlijk, want brandbaar en heftig reagerend met water.
- Waterstof kan explosief reageren met zuurstof.
- Bij de bereiding van NaSi moet het contact met vocht worden vermeden.

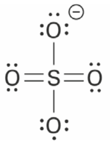
1p **15** *Twee mogelijke antwoorden zijn:*
- Blijkbaar treedt NaSi (of een onbekend tussenproduct hiervan) op als katalysator voor de reactie tussen natriumboorhydride en water.
- Omdat de reactie tussen NaSi en water exotherm is, zal de reactie van natriumboorhydride met water door de hogere temperatuur sneller kunnen verlopen.

2p **16** $NaBH_4(s) + 4\ H_2O(l) \rightarrow NaOH(s) + B(OH)_3(s) + 4\ H_2(g)$ . . . . *(reactie 2)*
De toestandsaanduidingen zijn niet verplicht.
$NaBH_4$, NaOH en $B(OH)_3$ op juiste plaats [1p], H_2O en H_2 op juiste plaats [1p], juiste coëfficiënten [1p]

4p **17** De massa van 1 mol H_2 is 2,016 g (Binas 99), die van 1 mol NaSi 51,08 g (zie antwoord 12) en die van 1 mol $NaBH_4$ 22,99 + 10,81 + 4 · 1,008 = 37,83 g (Binas 99).
Het aantal mol waterstof dat in de oplader uit 100 g mengsel wordt gevormd, na reactie met water, is $\frac{15{,}7\ \text{g}}{2{,}016\ \text{g mol}^{-1}} = 7{,}788$ mol. [1p]
Stel dat het mengsel van 100 g voor *x* g bestaat uit NaSi en voor 100–*x* g uit $NaBH_4$. [1p]
In aantal mol uitgedrukt is dat $\frac{x}{51{,}08}$ mol NaSi en $\frac{100-x}{37{,}83}$ mol $NaBH_4$.
Volgens reactie 1 ontstaat er uit 2 mol NaSi 5 mol H_2 en volgens reactie 2 (zie antwoord 16) uit 1 mol $NaBH_4$ 4 mol H_2. Het totaal aan waterstof dat uit het mengsel van bovenstaand aantal mol van NaSi en $NaBH_4$ ontstaat, moet 7,788 mol bedragen [1p]
Dus: $2{,}5 \cdot \frac{x}{51{,}08} + 4 \cdot \frac{100-x}{37{,}83} = 7{,}788 \Rightarrow 0{,}04894x + 10{,}57 - 0{,}1057x = 7{,}788 \Rightarrow$
$-0{,}0568x = -2{,}78 \Rightarrow x = \frac{2{,}78}{0{,}0568} = 48{,}9 \Rightarrow$ het mengsel bevatte 48,9 g natriumsilicide. [1p]

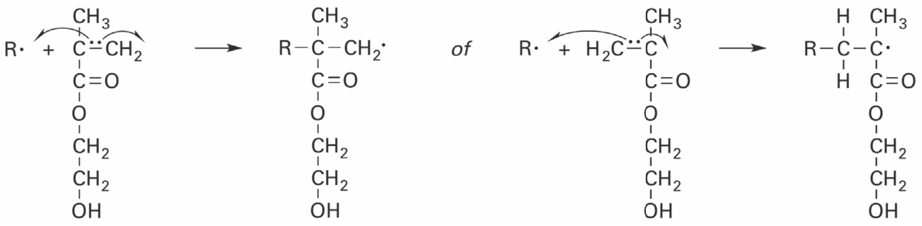
Zwetende gebouwen koelen af

2p **18** *De juiste lewisstructuur is de volgende:*



In plaats van elektronenparen mogen ook streepjes worden geplaatst.
juiste aantal elektronen en losse punt op een O [1p], *formele lading juist* [1p]

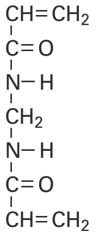
3p **19** *Het radicaal R· kan van twee kanten de dubbele C=C binding 'aanvallen':*



R· en HEMA als beginstoffen en in product alleen enkele bindingen [1p], *juiste weergave van kromme pijlen* [1p], *rest van product juist* [1p]

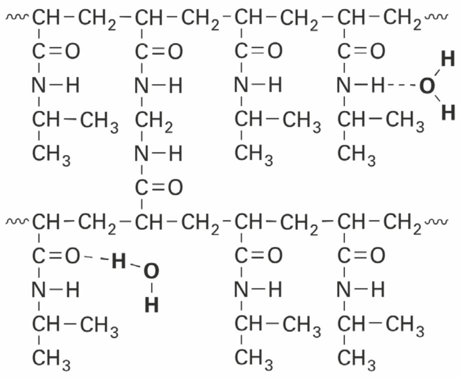
2p **20** Een monomeereenheid heeft dezelfde molaire massa als HEMA ($C_6H_{10}O_3$) dus 6 · 12,01 + 10 · 1,008 + 3 · 16,00 = 130,14 g mol^{-1}. In 100 g verzadigde hydrogel zit 72% water dus 72 g water (M = 18,015 g mol^{-1}) en 28 g monomeer. [1p]
De molverhouding van water en monomeer in de gel is dus:
$\frac{72\ \text{g}}{18{,}015\ \text{g mol}^{-1}} : \frac{28\ \text{g}}{130{,}14\ \text{g mol}^{-1}} = 4{,}0 : 0{,}22 = 18 : 1{,}0$
Per monomeereenheid neemt de hydrogel dus 18 moleculen water op. [1p]
Indien je pas in de laatste stap op 2 significante cijfers afrondt, vind je (bijna) 19 moleculen H_2O.

2p **21**



tweemaal C=C juist [1p], *rest van structuur* [1p]

2p **22** *Een voorbeeld van binding van twee watermoleculen door waterstofbruggen:*



2p **23** *Een voorbeeld van een juist antwoord:*
In tegenstelling tot pHEMA is pNIPAM een thermoharder. [1p] De kooistructuur waaruit de stof bestaat is in feite een molecuul zo groot als de korrels zelf. Zodra daar water uit verdwijnt, is er nauwelijks bewegingsvrijheid voor de ketens om naar elkaar toe te bewegen en een kristallijn gebied te vormen. [1p]

3p **24** Per m^2 is 2,8 kg water aanwezig, dat 84% uitmaakt van de pNIPAM-laag. De hydrogel heeft dus per m^2 een massa van $\frac{100}{84} \cdot 2{,}8$ kg = 3,3 kg. [1p]
Als de gel wordt verwarmd van 24 °C tot 33 °C (ΔT = 9 K) wordt aan warmte opgenomen: $4{,}0 \cdot 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} · 3,3 kg · 9 K = $1{,}2 \cdot 10^5$ J [1p]
Daarna begint al het aanwezige water (2,8 kg) te verdampen en daarbij wordt aan energie opgenomen: $2{,}26 \cdot 10^6$ J kg^{-1} · 2,8 kg = $6{,}3 \cdot 10^6$ J.
Door temperatuurstijging en door verdampen is door de hydrogel per m^2 opgenomen $6{,}3 \cdot 10^6$ J + $0{,}12 \cdot 10^6$ J = $6{,}4 \cdot 10^6$ J (2 significante cijfers). [1p]

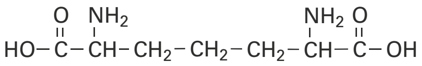
Bacteriële celwand

1p **25** glucose
Door de rechter zesring 180° te draaien, zie je dat die dezelfde basisstructuur heeft als de linker zesring. Het is de β-cycloformule van glucose.

2p **26** 2-aminopentaandizuur (of glutaminezuur) [1p]
Aminozuren zijn in eiwitten met peptidebindingen gekoppeld, waarbij de betrokken zuurgroep en de aminogroep binnen hetzelfde aminozuur altijd naast elkaar liggen (op posities C1 en C2). In aminozuur 2 is er wel een zuurgroep naast de aminogroep aanwezig maar het is de verder weg gelegen zuurgroep (op positie 5) die reageert met een ander aminozuur (aminozuur 3). [1p]

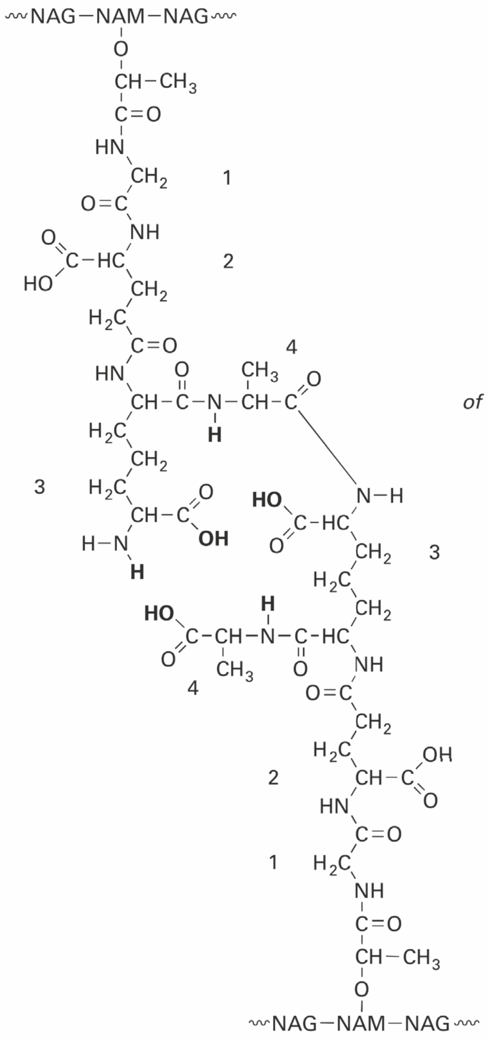
Het aminozuur telt 5 C atomen (stamnaam: pentaan) met twee (di) zuurgroepen die alleen maar eindstandig kunnen zitten, dus de plaatsnummers 1 en 5 zijn overbodig.
Het plaatsnummer van de aminogroep moet zo laag mogelijk zijn (dus niet 4).

2p **27** *Je kunt de structuurformule van het aminozuur als volgt tekenen:*

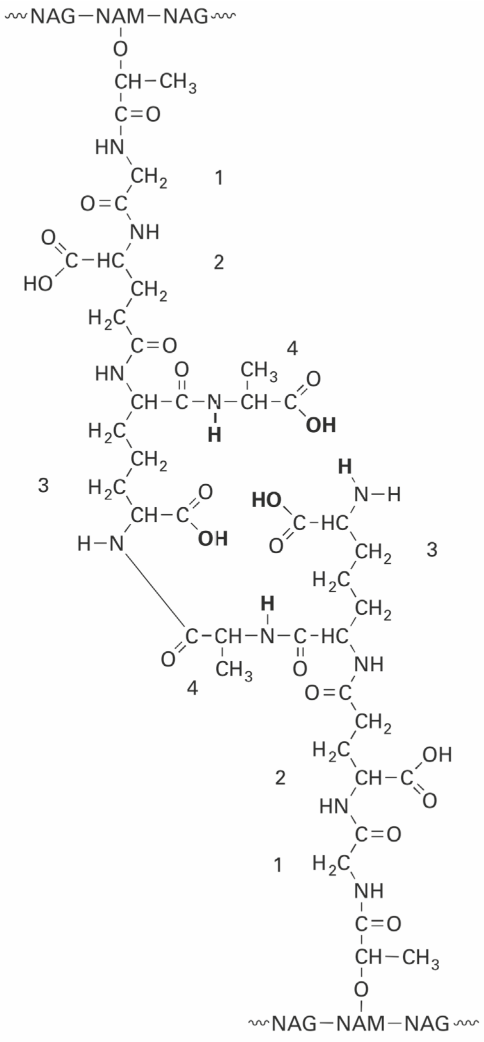


DAP zal (zie naamgeving) twee aminogroepen bevatten, dus vormt zowel met zijn (tweede) zuurgroep als met de tweede aminogroep peptidebindingen, respectievelijk met aminozuur 4 en aminozuur 2.
structuur bevat twee aminogroepen en twee zuurgroepen [1p], groepen op juiste plaats en rest van structuur juist [1p]

2p **28** *Er zijn slechts twee (gelijkwaardige) peptidebindingen mogelijk:*



of



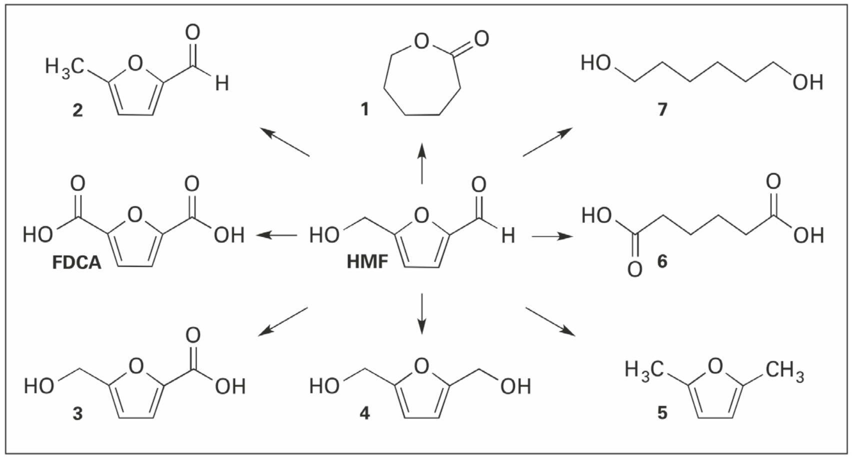
peptidebinding tussen aminozuren 3 en 4 juist [1p], alle ontbrekende O en H atomen weergegeven [1p]

©ThiemeMeulenhoff

Examen 2018-I

PEF-fles

Ieder jaar worden grote hoeveelheden PET-frisdrankflessen geproduceerd. Het Nederlandse bedrijf Avantium heeft een proces ontwikkeld om de kunststof PEF als alternatief voor PET te produceren. Bij de productie van PEF wordt biomassa als grondstof gebruikt, terwijl PET wordt geproduceerd uit aardolie.
Voor de productie van PEF worden plantaardige monosachariden zoals glucose gebruikt. Glucose wordt in een eerste proces omgezet tot HMF. Uit HMF kunnen verschillende stoffen worden gemaakt die voor de chemische industrie bruikbaar zijn. In onderstaand schema zijn enkele van deze stoffen schematisch weergegeven.



Bij de omzettingen van glucose tot de bovenstaande reactieproducten komt geen koolstofdioxide vrij in de chemische reacties.

2p **1** Laat dit zien aan de hand van het schema.

Een ander gebruik van glucose is vergisting tot bio-ethanol, een proces dat kan worden weergegeven met onderstaande reactievergelijking.

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2$

De atoomeconomie van de vergisting van glucose is minder gunstig dan de atoomeconomie van de productie van HMF uit glucose. Voor de productie van HMF is geen andere beginstof dan glucose nodig.

3p **2** Bereken de atoomeconomie van de productie van ethanol uit glucose en de atoomeconomie van de productie van HMF uit glucose.
Gebruik Binas-tabel 37H of ScienceData-tabel 1.7.7.

Zowel PET als PEF zijn polyesters. PEF is een copolymeer van ethaan-1,2-diol en FDCA (zie schema).

3p **3** Geef een gedeelte van een molecuul PEF in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en moet bestaan uit twee eenheden van beide monomeren.

Sommige andere stoffen uit het schema kunnen ook worden gebruikt als monomeren voor polyesters. De polymeren zijn dan meestal copolymeren van twee monomeren. Eén stof uit het schema kan echter zonder een ander monomeer als grondstof dienen voor een polyester.

1p **4** Geef het nummer van de stof uit het schema die zonder gebruik van een ander monomeer een polyester kan vormen.

Avantium heeft een productieproces ontwikkeld waarbij FDCA met een hoog rendement geproduceerd kan worden uit HMF. De productie start met de reactie van HMF met methanol waarbij de stof MMF ontstaat. MMF is een ether.

HMF + methanol → MMF + H_2O (reactie 1)

In het Avantium-proces wordt MMF vervolgens omgezet tot FDCA volgens reactie 2.

MMF + zuurstof → FDCA + methanol (reactie 2)

3p **5** Geef de vergelijking van reactie 2. Gebruik structuurformules voor de ether MMF, FDCA en methanol.

Een al langer bekend proces om MMF om te zetten tot FDCA is weergegeven in reactie 3.

MMF + zuurstof → FDCA + H_2O + CO_2 (reactie 3)

De productie van FDCA volgens reacties 1 en 2 heeft een hoger rendement dan volgens reacties 1 en 3. Ook is de productiemethode van Avantium duurzamer als je let op de uitgangspunten van de Groene Chemie.
Een medewerker van Avantium schrijft een artikel voor een breed publiek.
In het artikel verwerkt de medewerker twee argumenten op basis van uitgangspunten 1 en 2 van de Groene Chemie, zodat duidelijk wordt dat het productieproces van Avantium duurzamer is dan het oude proces.

2p **6** Geef twee argumenten die de medewerker in het artikel kan opnemen.
Maak gebruik van Binas-tabel 97F of ScienceData-tabel 38.6.
Noteer je antwoord als volgt:
Op basis van uitgangspunt 1:
Op basis van uitgangspunt 2:

Wetenschappers hebben met behulp van modellen de CO_2-uitstoot berekend tijdens de zogeheten levenscyclus van zowel PET als PEF. In de berekening van deze CO_2-levenscyclusuitstoot wordt uitgegaan van de volgende punten:

1 de CO_2-uitstoot van het productieproces en het transport van stoffen.
2 PET en PEF worden even vaak gerecycled.
3 de CO_2-uitstoot van het verbranden van PET- en PEF-afval.

De CO_2-uitstoot van de verbranding van PEF (punt 3) wordt buiten beschouwing gelaten als FDCA en ethaan-1,2-diol geheel uit biomassa worden gemaakt.
De CO_2-uitstoot van de verbranding van PET wordt niet buiten beschouwing gelaten.

2p **7** Leg uit waarom de CO_2-uitstoot van de verbranding van PEF-afval buiten beschouwing wordt gelaten in de berekening van de CO_2-levenscyclusuitstoot als FDCA en ethaan-1,2-diol geheel uit biomassa zijn gemaakt en waarom die bij PET niet buiten beschouwing wordt gelaten.

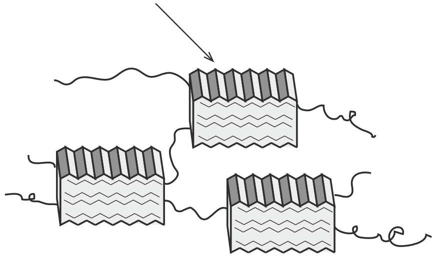
De berekende waarde van de CO_2-uitstoot tijdens de levenscyclus van geheel uit biomassa gemaakt PEF is 0,8 ton CO_2 per ton polymeer.
De berekende waarde van de CO_2-uitstoot tijdens de levenscyclus van PET is 4,4 ton CO_2 per ton polymeer.

3p **8** Bereken hoeveel ton CO_2 per ton PET wordt uitgestoten door het productieproces en het transport van stoffen tezamen.
Gebruik $C_{10}H_8O_4$ als formule voor (de repeterende eenheid van) PET.

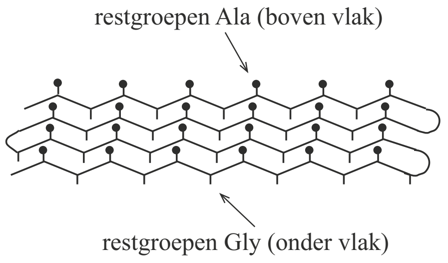
Zijde verven

Zijderupsen spinnen een cocon van zijdevezels waarin ze verpoppen.
Deze vezels worden al eeuwen gebruikt om er kleding van te produceren. In de zijdevezels zijn twee soorten eiwitten aanwezig: sericine en fibroïne. De sericine vormt de buitenste laag van de vezels. Bij de productie van zijdegaren voor kleding wordt de sericine voor een groot deel verwijderd. De fibroïne komt voor in de vorm van vezels die niet alleen zacht maar ook sterk zijn. Een aantal structuurkenmerken van fibroïne-vezels is in de figuren 1 en 2 weergegeven.

figuur 1
gebieden met gestapelde bèta-platen



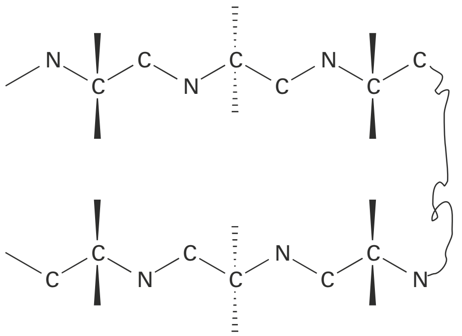
figuur 2
heen en weer slingerende eiwitketen in één bèta-plaat



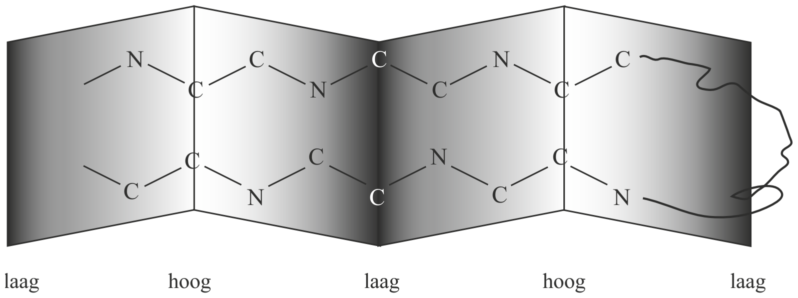
In figuur 1 is te zien dat in fibroïne ongeordende stukken eiwitketen worden afgewisseld met sterk geordende gebieden. In de geordende gebieden zijn telkens ongeveer tien β-platen op elkaar gestapeld.
De primaire structuur van de eiwitketen in een β-plaat in fibroïne kan vereenvoudigd worden weergegeven als ~ $(Gly – Ala)_n$ ~.
In figuur 2 is schematisch met streepjes en bolletjes weergegeven dat de restgroepen van Ala zich steeds aan de ene zijde van een β-plaat bevinden, terwijl de restgroepen van Gly zich aan de andere zijde bevinden. Uit figuur 2 is op te maken dat de eiwitketen heen en weer slingert in een β-plaat. De C=O groepen en de N–H groepen van de aminozuureenheden in de eiwitketen liggen tegenover elkaar. Deze groepen vormen uitsluitend **in** het vlak van de β-plaat waterstofbruggen.
In de bijlage is een fragment van een β-plaat onvolledig weergegeven. De eiwitketen in het fragment begint linksboven.
Met ▬ zijn bindingen aangegeven die omhoog (uit het papier) wijzen en met ┈┈ zijn bindingen aangegeven die naar beneden (het papier in) wijzen.
Onder het fragment is schematisch ruimtelijk weergegeven hoe de eiwitketen op en neer gaat in een β-plaat.

4p **9** Maak het fragment in de bijlage compleet met de ontbrekende atomen en atoombindingen. Geef waterstofbruggen aan met stippellijntjes.

bijlage bij vraag 9



bètaplaat schematisch



Binnen de fibroïnevezels zijn de ongeordende stukken eiwitketen gemakkelijk te vervormen. Hiermee kunnen de elastische eigenschappen van zijde worden verklaard.
De geordende gebieden vertonen daarentegen een grote weerstand tegen vervormen. Dit kan worden verklaard door de sterke vanderwaalsbinding die tussen de β-platen heerst.

2p **10** Geef twee redenen op microniveau waarom tussen de β-platen een sterke vanderwaalsbinding heerst.

Uit metingen blijkt dat de β-platen in de geordende gebieden een regelmatige tussenafstand van afwisselend 0,35 nm en 0,57 nm vertonen. Dat er tussen de β-platen twee verschillende tussenafstanden bestaan, komt door de manier waarop de β-platen zijn gestapeld.

2p **11** Leg uit op welke manier de β-platen zijn gestapeld. Geef in je antwoord aan hoe met deze stapeling kan worden verklaard dat in de geordende gebieden twee verschillende tussenafstanden bestaan.
Maak gebruik van de figuren 1 en 2.

Zijde verven is erg milieubelastend, omdat veel water wordt verbruikt dat na gebruik vervuild is met resten van de kleurstoffen. Een groep Indiase onderzoekers heeft onderzocht of het mogelijk is de zijderupsen gekleurde zijde te laten produceren door hun voedsel te besprenkelen met kleurstoffen.

De gekozen kleurstoffen behoren tot de zogeheten azoverbindingen. In azoverbindingen komt het structuurelement R–N=N–R voor. Hierbij staat R voor een fenylgroep. Azoverbindingen kunnen zowel in een *cis*- als in een *trans*-vorm voorkomen.

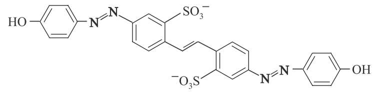
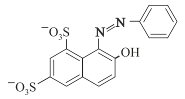
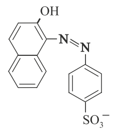
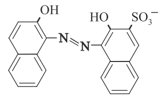
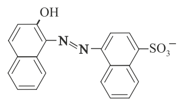
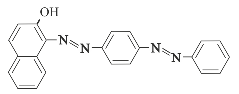
3p **12** Geef de lewisstructuren van de *cis*- en de *trans*-vorm van een azoverbinding en leg uit waarom van een azoverbinding zowel een *cis*- als een *trans*-vorm voorkomt. Gebruik R–N=N–R als notatie voor een azoverbinding.

Als een rups de kleurstof heeft opgenomen, zal de kleurstof zich in het zijdespinsel verdelen over de relatief hydrofiele sericine en de hydrofobe fibroïne. Om vooraf te bepalen of een kleurstof overwegend in de sericine of in de fibroïne zal worden opgenomen, hebben de onderzoekers van een aantal kleurstoffen de verdelingscoëfficiënt bepaald in een tweelagensysteem van water en de hydrofobe vloeistof octaan-1-ol.

Hierbij was de hypothese dat deze verdelingscoëfficiënt een relatie heeft met de mate van kleuring van beide vezelsoorten sericine en fibroïne.
Deze verdelingscoëfficiënt K_v kan worden weergegeven als:

$$K_v = \frac{[\text{kleurstof}]_{\text{octaan-1-ol}}}{[\text{kleurstof}]_{\text{water}}}$$

De resultaten van de onderzoekers zijn in onderstaande tabel samengevat. In de tabel staan de structuurformules van de deeltjes zoals die in een oplossing in water voorkomen.
De onderzochte kleurstoffen zijn gerangschikt op toenemende K_v.

stof	structuurformule	K_v
D1		$2 \cdot 10^{-2}$
D2		$2 \cdot 10^{-1}$
D3		2
D4		3
D5		4
D6		$> 10^2$

2p **13** Geef een verklaring aan de hand van de structuurformules waarom de waarde van K_v van stof D6 groter is dan die van stof D1.
Je hoeft hierbij geen rekening te houden met de molecuulmassa.

Het blijkt dat de cocons gekleurd zijn als de stoffen D3, D4 en D5 aan het voedsel van de rupsen worden toegevoegd. De stoffen D1, D2 en D6 geven geheel geen kleuring.
Op basis van de tabel en informatie uit deze opgave kan worden bepaald welke van de kleurstoffen D3, D4 of D5 het meest geschikt is om op deze manier zijdevezels voor textiel te kleuren.

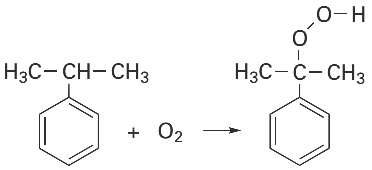
2p **14** Leg uit welke van de kleurstoffen D3, D4 of D5 het meest geschikt is om op deze manier zijdevezels voor textiel te kleuren.
Maak gebruik van de tabel en eerder in deze opgave verstrekte gegevens.

Fenolproductie

Fenol (benzenol) is een belangrijke grondstof voor veel synthetische producten, waaronder geneesmiddelen en kunststoffen. Fenol wordt geproduceerd volgens het zogeheten cumeen-proces. Een vereenvoudigd blokschema van dit proces staat op de volgende bladzijde. Uit het blokschema kan de totaalvergelijking voor de vorming van fenol volgens het cumeenproces worden afgeleid.

2p **15** Geef de totaalvergelijking voor de vorming van fenol volgens het cumeenproces.
Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.

In reactor 1 (R1) reageert propeen volledig met benzeen. Daarbij ontstaat cumeen. In R2 reageert een deel van het gevormde cumeen met zuurstof tot cumeenhydroperoxide (CHP), zoals weergegeven in onderstaande reactievergelijking.



cumeen CHP

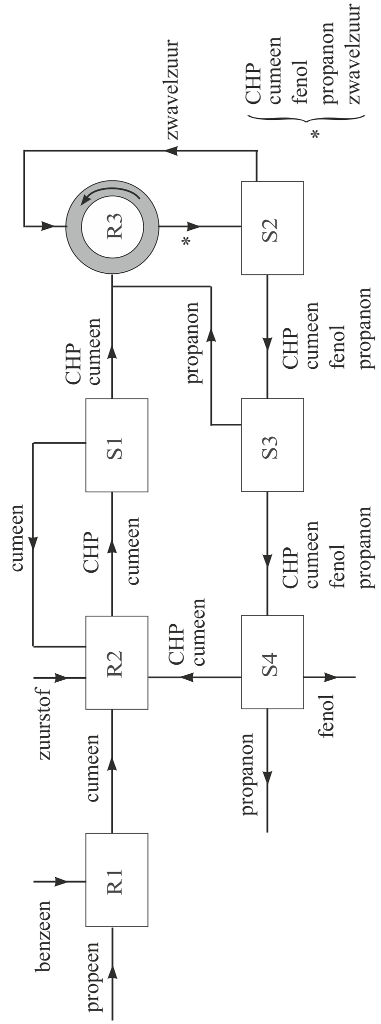
In scheidingsruimte 1 (S1) wordt een groot deel van het overgebleven cumeen afgescheiden. Het mengsel dat overblijft, bevat 82,5 massa% CHP en 17,5 massa% cumeen.
In R3 wordt CHP grotendeels omgezet tot fenol en propanon. Fenol en propanon ontstaan in de molverhouding 1 : 1. Hierbij wordt zwavelzuur als katalysator gebruikt.
Omdat de reactie in R3 zeer exotherm is, is het belangrijk om de temperatuur in deze reactor nauwkeurig te regelen.
Als de temperatuur te hoog oploopt, leidt dat namelijk tot veiligheidsrisico's. Tevens ontstaan dan ongewenste nevenproducten.

1p **16** Geef een mogelijke verklaring waarom de vorming van nevenproducten in R3 alleen optreedt bij een hoge temperatuur.

Reactor 3 is een buisreactor. Door het grote oppervlak van de buis kan R3 goed worden gekoeld. Voordat het mengsel afkomstig uit S1 in R3 wordt gepompt, wordt nog extra propanon toegevoegd.
Het toevoegen van propanon aan de instroom in R3 draagt bij aan een veilig proces in R3.

2p **17** Geef twee redenen waarom het toevoegen van propanon aan de instroom in R3 bijdraagt aan een veilig proces in R3.

bijlage bij de vragen 15 t/m 21



Aan de instroom in R3 wordt extra propanon toegevoegd, zodat in de uitstroom van R3 de molverhouding fenol : propanon gelijk is aan 1,00 : 1,50. De molaire massa van propanon is 58,1 g mol^{-1} en die van CHP is 152 g mol^{-1}.

3p **18** Bereken hoeveel ton propanon er aan 1,0 ton van de instroom in R3 moet worden toegevoegd om de juiste molverhouding fenol : propanon in de uitstroom van R3 te handhaven. Een ton is 10^3 kg.
Neem hier aan dat CHP volledig wordt omgezet tot fenol en propanon.

Het CHP-gehalte in de uitstroom van R3 wordt voortdurend gecontroleerd. Een gehalte hoger dan 2 massa% leidt namelijk tot explosiegevaar in de scheidingsruimten die erna komen. Deze controle gebeurt door een klein gedeelte van de uitstroom van R3 naar een microreactor te leiden. In de microreactor reageert het aanwezige CHP volgens dezelfde reactie als in R3, waardoor de temperatuur van de vloeistofstroom stijgt. Uit de temperatuurstijging van de vloeistofstroom kan het gehalte CHP in de uitstroom van R3 worden berekend. Op een gegeven moment wordt een temperatuurstijging van 7,3 °C gemeten.
De soortelijke warmte van een stof kan worden gedefinieerd als het aantal joule dat nodig is om 1 g stof 1 K in temperatuur te laten stijgen.

3p **19** Ga door berekening na of er in dit geval sprake is van explosiegevaar.
De reactiewarmte van de reactie is –252 kJ per mol CHP.
De soortelijke warmte van de vloeistof is 2,4 J g^{-1} K^{-1}.

In scheidingsruimten S2, S3 en S4 wordt het mengsel afkomstig uit R3 gescheiden door destillatie. De kookpunten ($p = p_0$) van de stoffen bedragen: propanon (56 °C); cumeen (152 °C); CHP (153 °C); fenol (182 °C); zwavelzuur (330 °C).

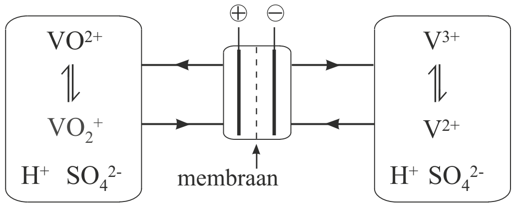
2p **20** Leg mede met behulp van het blokschema uit tussen welke grenzen de temperatuur in S2 moet liggen.

Op de wereldmarkt stijgt de vraag naar fenol sneller dan de vraag naar propanon. Om te voorkomen dat propanon afval wordt, heeft het Japanse bedrijf Mitsui een methode ontwikkeld om de ontstane propanon om te zetten tot propeen.
In een extra reactor (R4) verloopt de additie van waterstof aan de C=O groep van het propanon. In een volgende reactor (R5) ontstaan door een eliminatiereactie water en propeen uit de in R4 gevormde stof. Na een scheidingsstap (S5) wordt het gevormde propeen weer gebruikt in het cumeenproces.

4p **21** Vul het blokschema in de eerder vermelde bijlage aan met de methode die Mitsui heeft ontwikkeld. Geef ontbrekende blokken en pijlen weer en vermeld stofnamen bij de pijlen. Neem aan dat er hierbij geen andere stoffen nodig zijn, dat er geen nevenproducten ontstaan en dat de reacties aflopend zijn.

Fotonenboer

Een Nederlandse melkveehouder voorziet sinds 2010 met zonnecellen in de eigen energiebehoefte. Voor de opslag van overdag teveel geproduceerde energie is op de boerderij een zogeheten Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) geplaatst. In deze VRFB worden oplossingen met verschillende vanadiumionen vanuit twee opslagtanks door een aantal geschakelde elektrochemische cellen gepompt. Dit proces is in de figuur hieronder vereenvoudigd weergegeven met één elektrochemische cel. In deze opgave wordt de term vanadiumionen gebruikt voor (combinaties van) de deeltjes VO_2^+, VO^{2+}, V^{3+} en V^{2+}.
In beide oplossingen is verder alleen opgelost zwavelzuur aanwezig.



Wanneer de VRFB voor het eerst in gebruik wordt genomen, is van de genoemde vanadiumionen in de linker opslagtank alleen VO^{2+} aanwezig en in de rechter opslagtank alleen V^{3+}. In deze situatie levert de VRFB geen stroom. Doordat in de VRFB selectieve membranen worden toegepast, worden tijdens het opladen en de stroomlevering vrijwel uitsluitend H^+ ionen doorgelaten.

4p **22** Geef de vergelijking van beide halfreacties die tijdens het opladen optreden.
Geef je antwoord als volgt weer:
linker halfcel: …
rechter halfcel: …

2p **23** Leg uit in welke richting de H^+ ionen door het membraan passeren tijdens het opladen.

De VRFB van de fotonenboer is een CellCube type FB 10-100. Het typenummer geeft informatie over de twee belangrijkste kenmerken van de VRFB:

– Het vermogen (de hoeveelheid energie die per seconde kan worden geleverd) bedraagt 10 kJ s^{-1}.
– De opslagcapaciteit (de maximale hoeveelheid elektrische energie die kan worden geleverd) bedraagt 100 kWh.

Het totale rendement van de omzetting van chemische energie in elektrische energie van deze VRFB bedraagt 67%. Bij stroomlevering geeft 1 mol elektronen $1{,}35 \cdot 10^5$ J energie af aan het lichtnet.

3p **24** Bereken hoeveel m^3 oplossing voor één opslagtank nodig is om de VRFB voor het eerste gebruik te vullen. Gebruik onder andere de volgende gegevens:

– Vóór het eerste gebruik bedraagt de concentratie van de vanadiumionen in de gebruikte oplossingen 1,7 M.
– Een kWh is $3{,}6 \cdot 10^6$ J.

Uit onderzoek is gebleken dat onder bepaalde omstandigheden een neerslag van de vaste stof $V_2O_5.3H_2O$ ontstaat in de linker opslagtank. Deze stof wordt gevormd uit VO_2^+ ionen en één andere stof. Bij deze reactie ontstaat één ander soort deeltje.

3p **25** Geef de reactievergelijking van de vorming van $V_2O_5.3H_2O$ uit VO_2^+.

Een andere boer wil een VRFB aanschaffen met een hogere opslagcapaciteit en een hogere maximale stroomsterkte dan de genoemde CellCube.
In de onderstaande tabel staan vijf aanpassingen die de fabrikant kan doen om tegemoet te komen aan de eisen van deze boer. Uit de tabel valt onder andere op te maken dat een hogere concentratie vanadiumionen zorgt voor een toename van de opslagcapaciteit en de maximale stroomsterkte van de VRFB.

2p **26** Verklaar aan de hand van het botsende-deeltjesmodel dat een hogere concentratie vanadiumionen zorgt voor een toename van de maximale stroomsterkte van de VRFB.

2p **27** Geef in de tabel met een kruisje aan welke aanpassingen een toename van de opslagcapaciteit en/of een toename van de maximale stroomsterkte veroorzaken. Neem steeds aan dat de overige factoren geen beperking vormen.

bijlage bij vraag 27

Aanpassing VRFB ↓	**veroorzaakt een toename van de**	
	opslagcapaciteit (J)	**stroomsterkte ($C\ s^{-1}$)**
de concentratie vanadiumionen verhogen	X	X
meerdere elektrochemische cellen aansluiten op dezelfde tanks		
meer tanks gebruiken		
membranen gebruiken die de ionenstroom beter doorlaten		
poreuze elektrodes gebruiken voor een groter contactoppervlak		

Hints bij examen 2018-I[1)]

1 Vergelijk de formules van alle reactieproducten met die van glucose ($C_6H_{12}O_6$).

2 Voor het berekenen van de atoomeconomie heb je de molaire massa nodig van de beginstof en van het gewenste product.

3 Welke groepen moeten met elkaar reageren om een ester te vormen?

5 Bepaal eerst de structuurformule van MMF. Hoeveel mol O_2 is nodig voor de omzetting van 1 mol MMF in 1 mol FDCA en 1 mol methanol?

6 Beide processen beginnen met reactie 1.

7 Het gaat erom of de hoeveelheid CO_2 netto toeneemt.

8 De levenscyclus bestaat uit het productieproces, het transport en de verbranding na gebruik.

9 De H atomen van de NH groepen en de O atomen van de C=O groepen zijn naar elkaar toegekeerd.

10 Waarvan is de sterkte van de vanderwaalsbinding afhankelijk?

11 Bekijk zowel figuur 1 als figuur 2.

12 Bij een lewisstructuur worden ook de vrije elektronenparen aangegeven.

13 Welke van de twee stoffen zal het best in water oplossen?

14 De binding van de kleurstoffen vindt plaats aan fibroïne.

15 Het proces komt neer op de vorming van fenol en propanon uit benzeen, propeen en zuurstof.

17 Het antwoord moet verklaren waardoor propanon de temperatuur verlaagt.

18 Bereken hoeveel (k)g CHP R3 binnenkomt en hoeveel (k)mol daar dus wordt omgezet.

19 Hoeveel energie is nodig om bv. 100 g vloeistof 7,3 K in temperatuur te laten stijgen?

20 Welke stof wordt in S2 gescheiden van de andere stoffen?

21 De stappen van propanon tot propeen moeten worden ingepast in het blokschema.

22 Maak de vergelijking van de halfreactie van VO^{2+} kloppend met H^+, water en elektronen.

23 De oplossingen blijven tijdens het opladen (elektrisch) neutraal.

24 Reken de elektrische energie om naar chemische energie en dan naar mol.

25 Aan beide kanten van de pijl komen positieve deeltjes voor.

26 Waar in de elektrochemische cel vindt de elektronenoverdracht plaats?

27 Toename van stroomsterkte betekent dat er meer elektronen per seconde geleverd worden.

1) De 1-puntsvragen (hier 4 en 16) krijgen geen hint.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij examen 2018-I

PEF-fles

2p **1** Er verdwijnt geen koolstof uit glucose: Alle reactieproducten bevatten 6 C atomen per molecuul. [1p] Dus kan er ook geen CO_2 ontstaan. [1p]

3p **2** De massa van 1 mol $C_6H_{12}O_6$ = 180,16 g; de massa van 1 mol C_2H_6O (CH_3CH_2OH) = 46,069 g (Binas 98). [1p]

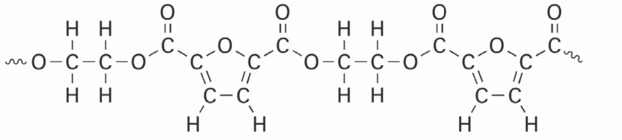
De atoomeconomie van de vergisting van glucose is $\frac{2\,M_{\text{ethanol}}}{M_{\text{glucose}}} \cdot 100\% = \frac{92{,}138}{180{,}16} \cdot 100\% = 51{,}142\%$. [1p]

De massa van 1 mol HMF ($C_6H_6O_3$) = $6 \cdot 12{,}01 + 6 \cdot 1{,}008 + 3 \cdot 16{,}00 = 126{,}1$ g (Binas 99).

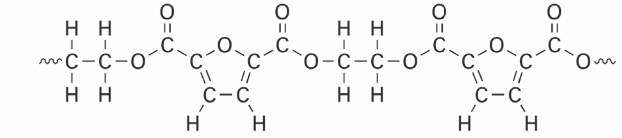
De atoomeconomie voor de productie van HMF is dus $\frac{M_{\text{HMF}}}{M_{\text{glucose}}} \cdot 100\% = \frac{126{,}1}{180{,}16} \cdot 100\% = 69{,}99\%$. [1p]

De significantie van de uitkomsten doet hier niet ter zake.

3p **3** *Voorbeelden van een juiste weergave:*



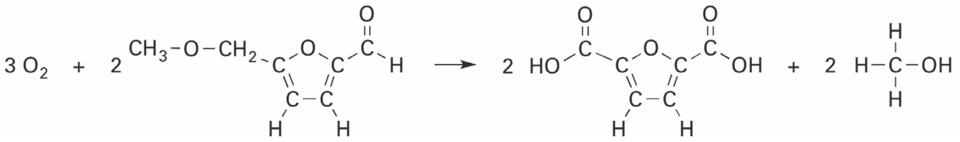
of



monomeereenheden en volgorde juist [1p], juiste weergave esterbindingen [1p], begin en einde van fragment open weergegeven [1p]

1p **4** nummer 3
De moleculen van deze stof bevatten zowel een zuurgroep als een hydroxylgroep.

3p **5** *Een juiste weergave is de volgende:*



voor pijl uitsluitend O_2 en structuurformule van MMF [1p], na pijl uitsluitend structuurformules van FDCA en methanol [1p], juiste coëfficiënten [1p]

2p **6** *Uitgangspunt 1: Voorkomen van afval. Uitgangspunt 2: Atoomeconomie zo hoog mogelijk.*
Op basis van uitgangspunt 1 (één antwoord is voldoende):
- Als reacties 1 en 2 worden opgeteld is te zien dat alleen H_2O als bijproduct ontstaat. Bij reacties 1 plus 3 komt ook nog CO_2 vrij. CO_2 is een afvalstof (die bijdraagt aan het versterkte broeikaseffect).
- In het oude proces komt CO_2 vrij. CO_2 is een afvalstof (die bijdraagt aan het versterkte broeikaseffect).
- In reactie 2 komt methanol vrij. Dit is geen afvalstof omdat dit kan worden gebruikt in reactie 1, worden verkocht, of dienen als brandstof.
- Het rendement van het proces van Avantium is hoger. Dat betekent dat er minder afval wordt geproduceerd.

(zie vervolg op volgende bladzijde)

Op basis van uitgangspunt 2 (één antwoord is voldoende):
- In het oude proces komt CO_2 vrij. Het C atoom van methanol wordt dus niet in het product opgenomen.
- Bij reacties 1 en 2 komt alleen H_2O vrij, terwijl bij 1 en 3 ook nog CO_2 vrijkomt. De atoomeconomie van reacties 1 plus 2 is dus beter dan van reacties 1 plus 3.
- Bij reacties 1 plus 3 is meer zuurstof nodig dan bij reacties 1 plus 2. De atoomeconomie van reacties 1 plus 2 is dus beter dan van reacties 1 plus 3.
- Uit de totaalvergelijkingen van de reacties valt op te maken, dat bij reacties 1 plus 2 minder grondstof nodig is.

  1 + 2: $C_6H_6O_3 + 1\frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow C_6H_4O_5 + H_2O$

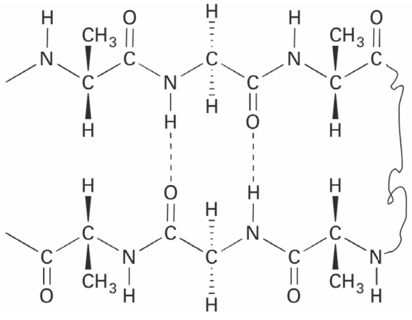
  1 + 3: $C_6H_6O_3 + CH_4O + 3\,O_2 \rightarrow C_6H_4O_5 + 3\,H_2O + CO_2$

2p **7** *Een juiste antwoord kan als volgt luiden:*
Als PEF geheel uit biomassa wordt verkregen, dan maakt het deel uit van een korte CO_2 kringloop: De vrijkomende hoeveelheid CO_2 wordt weer opgeslagen in biomassa en leidt dus niet tot een netto-toename van het koolstofdioxidegehalte in de atmosfeer. [1p]
Als PET wordt verbrand dan komt er CO_2 vrij dat heel lang geleden voor de vorming van aardolie heeft gediend. Die koolstofdioxide verhoogt wel het CO_2 gehalte in de atmosfeer en draagt daardoor bij aan een toenemend broeikaseffect. [1p]

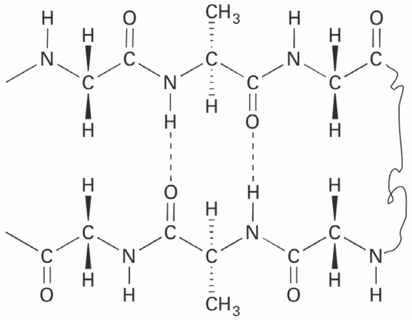
3p **8** *Voorbeeld van een juiste berekening:*
Bij de verbranding van 1 mol van de eenheid $C_{10}H_8O_4$ zullen 10 mol CO_2 ontstaan.
De massa van 1 mol $C_{10}H_8O_4$ is (in afgeronde atoommassa's) $10 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 120 + 8 + 64 = 192$ g; de massa van 1 mol CO_2 is 44 g $\Rightarrow$ uit 192 g PET ontstaat $10 \cdot 44$ g = 440 g CO_2 [1p] $\Rightarrow$ uit 1 ton ($1{,}0 \cdot 10^6$ g) polymeer (PET) ontstaat $\frac{1{,}0 \cdot 10^6}{192} \cdot 440 \text{ g} = 2{,}3 \cdot 10^6 \text{ g} = 2{,}3$ ton CO_2. [1p]
Gegeven is dat 1 ton PET tijdens zijn levenscyclus 4,4 ton CO_2 uitstoot oplevert.
Dus de uitstoot bij productie en transport (tezamen) van 1 ton PET bedraagt 4,4 – 2,3 = 2,1 ton CO_2 (2 significante cijfers). [1p]

Zijde verven

4p **9**



of

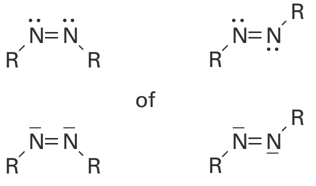


ontbrekende H atomen en CH_3 groepen (aan C gebonden) juist aangegeven [1p], rest ontbrekende H atomen en dubbelgebonden O atomen juist [1p], oriëntatie van NH en CO juist [1p], twee juiste H bruggen [1p]

2p **10** *Mogelijke antwoorden (noem er twee):*
- De β-platen hebben een grote massa.
- De β-platen hebben een groot contactoppervlak.
- De β-platen zijn zo geordend dat zij goed tegen elkaar passen.

2p **11** De methylgroepen van alanine steken allemaal naar één kant van de β-plaat, de H atomen van glycine naar de andere kant (zie figuur 2 in opgave). [1p] De methylgroepen zijn groter dan de H atomen. Blijkbaar is de stapeling zodanig dat van opeenvolgende β-platen afwisselend de methylgroepen naar elkaar toe staan en dan de H atomen. [1p]

3p **12** *De lewisstructuren mogen op twee manieren worden getekend:*



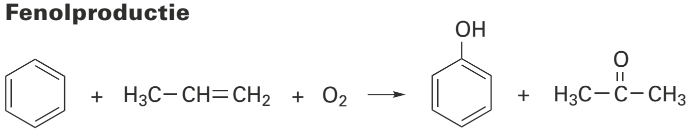
(cis) (trans)

De dubbele binding tussen de N atomen voorkomt vrije draaibaarheid rond deze binding. En omdat de R groepen en de vrije elektronenparen verschillen, zijn er twee mogelijke standen van de groepen mogelijk.
cis- en transvorm [1p], oktetregel bij N atomen [1p], geen vrije draaibaarheid door N=N [1p]

2p **13** De mogelijkheid tot het vormen van ionen en de polaire OH groepen maken dat de moleculen van D1 in belangrijke mate hydrofiel zijn en dus beter in water zullen oplossen dan in octaan-1-ol. Dat leidt tot een grote noemer in de formule van K_v. [1p] De moleculen van D6 zijn overwegend hydrofoob. Hier zal dus octaan-1-ol het betere oplosmiddel zijn. Dat leidt tot een grote teller in de formule van K_v.
Bij de stof D6 zal K_v dus groter zijn. [1p]

2p **14** Omdat D1 en D2 geen kleuring geven aan de zijde, is blijkbaar geen sprake van binding aan het hydrofiele sericine. Bij de meer hydrofobe kleurstoffen D3 t/m D5 is er wel kleuring. Blijkbaar is binding aan het hydrofobe fibroïne bepalend voor kleuring van de zijde. [1p] En omdat de textielvezels hoofdzakelijk uit fibroïne bestaan (zie opgave) zal de meest hydrofobe stof D5 het meest geschikt zijn voor kleuring van de zijde. [1p]
Het blijft dan onduidelijk waarom de nog sterker hydrofobe kleurstof D6 geen kleuring oplevert. Mogelijk wordt deze stof door de rups omgezet in een kleurloos reactieproduct.

Fenolproductie

2p **15** 

beginstoffen juist [1p], producten juist en kloppende atoombalans [1p]

1p **16** *Voorbeelden van juiste antwoorden zijn:*
- Bij hoge temperatuur verlopen ook reacties die bij lagere temperatuur nauwelijks een rol spelen.
- Bij hoge temperatuur gaan ook ontledingsreacties een rol spelen.
- De nevenproducten worden in een (sterk) endotherme reactie gevormd.
- De vorming van bepaalde nevenproducten heeft een hoge activeringsenergie.
- Bij hoge temperatuur kunnen er volgreacties van de gewenste producten optreden.

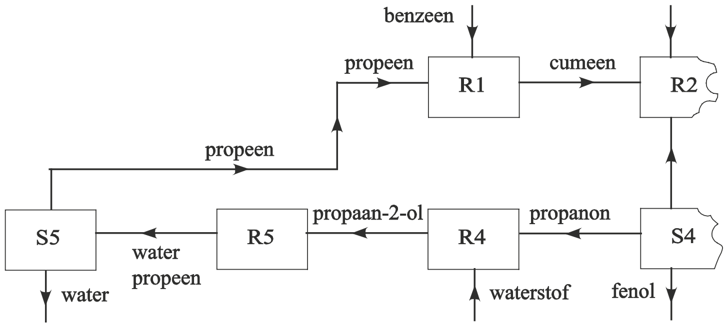
2p **17** *Voorbeelden van juiste antwoorden zijn (noem er twee):*
- Uit de stoffen die S2 verlaten, is duidelijk dat de reactie in R3 een evenwichtsreactie is. Door het toevoegen van propanon wordt de endotherme (terug)reactie versterkt, waardoor de temperatuur minder snel oploopt
- Extra toegevoegde propanon neemt warmte op / zorgt voor koeling.
- Door verdunning met propanon neemt de concentratie van CHP af en zal dit dus tijdens het reageren (per tijdseenheid) minder warmte leveren.

3p **18** Gegeven is dat 1,0 ton mengsel dat R3 binnenkomt, voor 82,5 massa% bestaat uit CHP, dat is $0{,}825 \cdot 10^3$ kg = $\frac{0{,}825 \cdot 10^3 \text{ kg}}{152 \text{ kg kmol}^{-1}}$ = 5,43 kmol CHP. [1p]
CHP wordt geheel (1 : 1) in fenol omgezet. Hierdoor zou de uitstroom van R3 5,43 kmol fenol en ook 5,43 kmol gevormd propanon bevatten. [1p]
Om een molverhouding te krijgen van 1,00 : 1,50 zou dus $0{,}50 \cdot 5{,}43$ = 2,72 kmol extra propanon moeten worden toegevoegd, dus 2,72 kmol · 58,1 kg kmol^{-1} = 158 kg = 0,16 ton (2 significante cijfers). [1p]

3p **19** Bekijk 100 g vloeistof van de uitstroom van R3. Om deze vloeistof 7,3 graden in temperatuur te laten stijgen, is nodig 2,4 J g^{-1} K^{-1} · 100 g · 7,3 K = $1{,}75 \cdot 10^3$ J = 1,75 kJ aan warmte. [1p] 1 mol CHP kan bij ontleding 252 kJ warmte leveren (gegeven).
Voor 1,75 kJ is nodig $\frac{1{,}75 \text{ kJ}}{252 \text{ kJ mol}^{-1}}$ = $6{,}94 \cdot 10^{-3}$ mol CHP = $6{,}94 \cdot 10^{-3}$ mol · 152 g mol^{-1} = 1,1 g CHP. [1p]
1,1 g CHP in 100 g vloeistof is minder dan 2 massa%. Er is dus geen explosiegevaar. [1p]
Je kunt ook uitrekenen hoe groot de temperatuurstijging zou bedragen als er werkelijk 2,0 g CHP in 100 g vloeistof aanwezig zou zijn. Je vindt dan 14 K, dus meer dan is gemeten.

2p **20** In S2 wordt zwavelzuur gescheiden van de andere vier stoffen. [1p] Al die stoffen koken bij een lagere temperatuur dan zwavelzuur. De temperatuur in S2 zal dus hoger moeten zijn dan 182 °C (kookpunt van fenol) en lager dan 330 °C (kookpunt van zwavelzuur). [1p]

4p **21** *Het linkerdeel van het blokschema kan als volgt worden aangevuld:*



reactor R4 weergegeven na uitstroom van S4 [1p], reactie in R4 juist weergegeven [1p], reactor R5 weergegeven met juiste uitstroom naar S5 en uit S5 afvoer van water en propeen naar R1 [1p], geen aanvoer en geen afvoer van propeen vanuit het schema [1p]

Fotonenboer

4p **22** linker halfcel: $VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^{+} + 2\,H^+ + e^-$
rechter halfcel: $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$
linker halfcel: voor de pijl juist, na de pijl VO_2^+ [1p], H^+/H_3O^+ na de pijl en juiste H balans [1p],
rechterhalfcel: juiste ionen voor en na de pijl [1p],
in beide halfreacties elektronen aan juiste kant en ladingsbalans kloppend [1p]

2p **23** In de linker halfcel neemt de totale lading van de positieve ionen toe, in de rechter halfcel juist af (zie uitwerking 22). [1p] Omdat de oplossing tijdens het opladen neutraal blijft, zullen de H^+ ionen dus van de linker halfcel naar de rechter halfcel lopen. [1p]
De praktische benadering dat er links extra H^+ ionen bij komen dus dat die wel naar rechts zullen stromen, leidt tot de juiste conclusie, maar is minder goed onderbouwd.

3p **24** *Voorbeelden van juiste berekeningen:*

- De opgeslagen oplossingen moeten 100 kWh kunnen leveren, wat overeenkomt met $100 \cdot 3{,}6 \cdot 10^6$ J = $3{,}6 \cdot 10^8$ J. 1 mol elektronen kan $1{,}35 \cdot 10^5$ J energie leveren.
  Voor $3{,}6 \cdot 10^8$ J zijn dus nodig $\frac{3{,}6 \cdot 10^8 \text{ J}}{1{,}35 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 2{,}67 \cdot 10^3$ mol elektronen.
  Volgens uitwerking 22 zijn hiervoor ook $2{,}67 \cdot 10^3$ mol vanadiumionen nodig. [1p]
  Omdat het rendement 67% bedraagt, moet in de tanks meer mol vanadiumionen zijn opgeslagen, namelijk $\frac{100}{67} \cdot 2{,}67 \cdot 10^3$ mol = $3{,}99 \cdot 10^3$ mol. [1p]
  De oplossing bevat 1,7 mol per liter dus $1{,}7 \cdot 10^3$ per m^3.
  Benodigd voor een opslagtank is dus $\frac{3{,}99 \cdot 10^3 \text{ mol}}{1{,}7 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}} = 2{,}3$ m^3 oplossing. [1p]
- 1,0 m^3 oplossing met 1,7 M aan vanadium ionen, bevat 1,7 kmol vanadiumionen.
  Als die reageren bij stroomlevering (aan het net) wordt 1,7 kmol aan elektronen getransporteerd met een totale energie van $1{,}7 \cdot 10^3 \cdot 1{,}35 \cdot 10^5$ J = $2{,}30 \cdot 10^8$ J. [1p]
  De opgeslagen oplossingen moeten 100 kWh kunnen leveren, wat overeenkomt met $100 \cdot 3{,}6 \cdot 10^6$ J = $3{,}6 \cdot 10^8$ J. Omdat het rendement 67% bedraagt, moet de chemische energie in de opslagtanks meer zijn, namelijk $\frac{100}{67} \cdot 3{,}6 \cdot 10^8$ J = $5{,}37 \cdot 10^8$ J. [1p]
  Het aantal m^3 in een opslagtank moet dus bedragen: $\frac{5{,}37 \cdot 10^8 \text{ J}}{2{,}30 \cdot 10^8 \text{ J}} \cdot 1{,}0 \text{ m}^3 = 2{,}3 \text{ m}^3$
  (2 significante cijfers). [1p]

3p **25** $2\,VO_2^+ + 4\,H_2O \rightarrow V_2O_5.3H_2O + 2\,H^+$ *of*
$2\,VO_2^+ + 6\,H_2O \rightarrow V_2O_5.3H_2O + 2\,H_3O^+$
beginstoffen juist [1p], producten juist [1p], bij juiste formules juiste coëfficiënten [1p]

2p **26** De vanadiumionen geven elektronen af aan de elektroden of nemen daar elektronen op. Bij een hogere concentratie botsen er per tijdseenheid meer ionen tegen de elektroden. [1p]
Er worden daarbij meer elektronen overgedragen. Dit is merkbaar als een toename van de maximale stroomsterkte. [1p]

2p **27**

aanpassing VRFB ↓	veroorzaakt een toename van de opslagcapaciteit (J)	veroorzaakt een toename van de stroomsterkte ($C\ s^{-1}$)
de concentratie vanadiumionen verhogen	X	X
meer elektrochemische cellen aansluiten op dezelfde tanks		X
meer tanks gebruiken	X	
membranen gebruiken die de ionenstroom beter doorlaten		X
poreuze elektrodes gebruiken voor groter contactoppervlak		X

4 (eigen) rijen goed [2p], 3 rijen goed [1p]

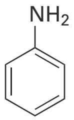
©ThiemeMeulenhoff

Examen 2018-II

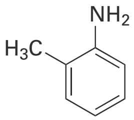
Mauveïne

In 1856 probeerde William Perkin kinine, een medicijn tegen malaria, te synthetiseren. Hij verkreeg geen kinine maar een mengsel met een paarse kleur. In de reactie was een paarse kleurstof gevormd, die later geschikt bleek om textiel te verven. Perkin noemde deze stof mauveïne en deze toevallige ontdekking werd een mijlpaal in de geschiedenis van de textielverf.
In 1994 onderzocht men de samenstelling van de paarse kleurstof uit verschillende historische textielmonsters. De kleurstof bleek een mengsel te zijn van verwante verbindingen, waaronder mauveïne A, B, B2 en C.
Perkin gebruikte voor de synthese drie organische beginstoffen en een oxidator. Hieronder zijn de structuurformules van de organische beginstoffen weergegeven.

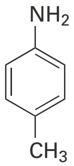
aniline



o-toluïdine



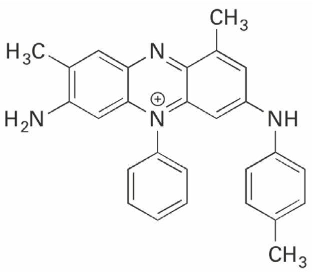
p-toluïdine



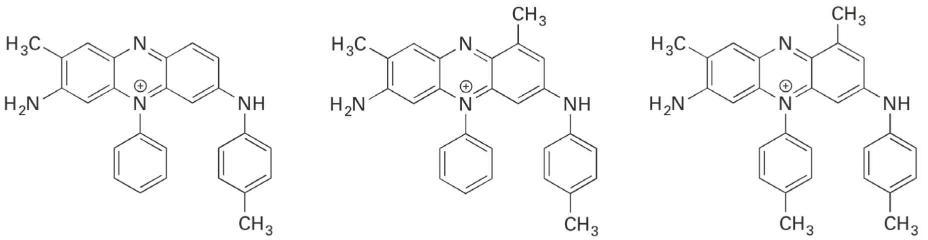
In de structuur van mauveïne B (zie bijlage hieronder) is de oorspronkelijke structuur van de drie organische beginstoffen te herkennen.

2p **1** – Omcirkel in de bijlage de delen van het molecuul mauveïne B die afkomstig zijn van een van de organische beginstoffen.
– Noteer bij elk omcirkeld deel de naam van de betreffende beginstof.

bijlage bij vraag 1



In het onderzoek van de monsters mauveïne is gebruikgemaakt van chromatografie. De onderzoekers gebruikten daarbij een hydrofobe stationaire fase en methanol als mobiele fase.
1) De structuurformules van de positieve ionen van de drie stoffen die het meest in het paarse mengsel aanwezig zijn, zijn hieronder weergegeven.



positief ion van mauveïne A — positief ion van mauveïne B — positief ion van mauveïne C

2p **2** Leg aan de hand van de structuurformules uit welke van deze drie mauveïnes de grootste retentietijd heeft in dit experiment.

Van het mengsel van mauveïnes van Perkin is een massaspectrum gemaakt. Met de gebruikte techniek zagen de onderzoekers alleen de pieken van de positieve
1) ionen van de mauveïnes. Het negatieve ion in de mauveïnes van Perkin is het acetaation (CH_3COO^-). De gegevens van de mauveïnes A, B en C afkomstig uit het massaspectrum zijn in onderstaande tabel gegeven.

	A	B	C
2) *m/z*-waarde	391	405	419
intensiteit	94	100	77

3p **3** Bereken de massaverhouding waarin de mauveïnes A, B en C in het mengsel van Perkin aanwezig waren. Geef je antwoord als volgt weer:
1,0 g A : …… g B : …… g C

De onderzoekers hebben mauveïne B2, een isomeer van mauveïne B, op microschaal gesynthetiseerd. Het kleurbepalende, positieve ion van mauveïne B2 wordt gevormd uit één molecuul aniline, één molecuul o-toluïdine en twee moleculen p-toluïdine.
Zij hebben hiertoe 60 μL aniline, 60 μL o-toluïdine en 120 μL p-toluïdine laten reageren o.a. in een overmaat zwavelzuur. Ze verkregen 12 mg mauveïne B2.
2) De molaire massa van mauveïne B2 is 405,5 g mol^{-1}.

4p **4** Bereken het rendement van deze synthese.
Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:

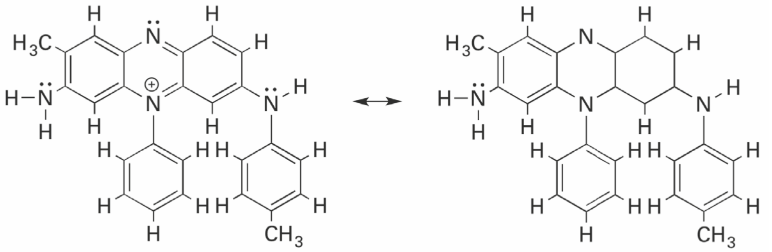
	aniline	o-toluïdine	p-toluïdine
dichtheid (g mL^{-1})	1,022	1,01	1,05
molaire massa (g mol^{-1})	93,1	107	107

1) De auteurs zijn afgeweken van de oorspronkelijke examentekst waar mauveïnes worden voorgesteld alsof het moleculaire stoffen zijn. Het zijn echter zouten, waarvan het positieve ion gekleurd is.
2) De auteurs zijn ook hier afgeweken van de oorspronkelijke examentekst. De m/z-waarden van mauveïne A, B, B2 en C zijn afgerond 391, 405, 405 en 419 u. De molaire massa's zijn (iets) groter, omdat daarbij de (natuurlijke) bijdrage van zwaardere isotopen meetelt.

Bij nader onderzoek naar de structuur van de positieve ionen bleek dat mauveïne A in twee vormen voorkomt. Deze vormen kunnen worden opgevat als een *cis*- en een *trans*-isomeer.
In de bijlage hieronder is de lewisstructuur gegeven van mauveïne A en de onvolledige lewisstructuur van een andere grensstructuur.
In deze grensstructuur is de positieve lading verplaatst naar een ander N atoom.
In het ion is dan ook een andere C=N binding aanwezig. Met behulp van deze grensstructuur kan het bestaan van *cis-trans*- isomerie in mauveïne A worden verklaard.

3p **5** Maak in de bijlage hieronder de onvolledige lewisstructuur compleet met elektronenparen en formele lading(en).

bijlage bij vraag 5



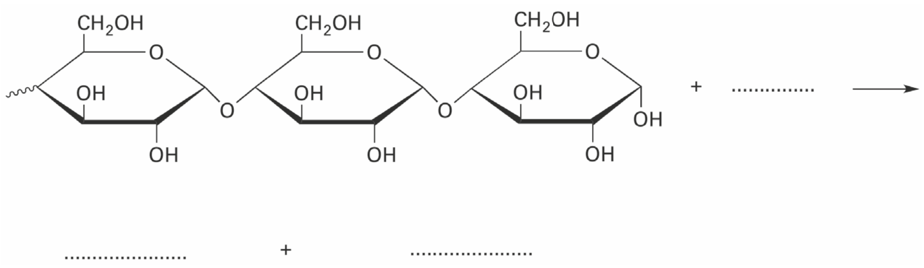
2p **6** Geef een verklaring dat bij mauveïne A *cis-trans*-isomerie mogelijk is.

Stroom uit hout

In brandstofcellen die glucose of zetmeel gebruiken als energiebron worden enzymen gebruikt. Zo kan amylose in zetmeel met behulp van enzymen door hydrolyse worden omgezet tot glucose. Andere enzymen zetten vervolgens de glucose om.

3p **7** Maak in de bijlage hieronder de reactievergelijking af van de gedeeltelijke hydrolyse van amylose, waarbij van het weergegeven fragment twee moleculen glucose worden afgesplitst. Geef koolstofverbindingen weer met structuurformules.

bijlage bij vraag 7



Wetenschappers hebben een brandstofcel voor biomassa ontwikkeld waarin geen enzymen worden gebruikt. Met deze brandstofcel kan energie worden opgewekt uit biomassa waarvoor geen geschikte enzymen bestaan. In het onderzoek naar een geschikte brandstofcel is gebruik gemaakt van ammonium-12-molybdofosfaat.
De verhoudingsformule van deze stof is $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12}$.
Ammonium-12-molybdofosfaat wordt gemaakt door ammoniumorthomolybdaat $((NH_4)_2MoO_4)$ te verhitten in aanwezigheid van fosforzuur en salpeterzuur.
Als bijproducten ontstaan waterdamp en ammoniumnitraat.

3p **8** Geef de reactievergelijking voor het maken van ammonium-12-molybdofosfaat. Gebruik Binas-tabel 66B of ScienceData-tabel 10.2.b.

In oplossingen van ammonium-12-molybdofosfaat komen ionen $PO_4(MoO_3)_{12}^{\ 3-}$ voor.
Een ion $PO_4(MoO_3)_{12}^{\ 3-}$ wordt in de rest van deze opgave voorgesteld als POM^{3-}.
Het deeltje POM^{3-} kan worden beschouwd als een fosfaation dat wordt omringd door twaalf eenheden molybdeen(VI)oxide (MoO_3). Elke eenheid MoO_3 bestaat uit drie oxide-ionen en een Mo(VI)-ion.
Onder invloed van licht wordt een deeltje POM^{3-} omgezet tot het zeer reactieve deeltje $\mathbf{rPOM^{3-}}$, dat snel reageert met allerlei organische stoffen. De structuur van POM^{3-} en $\mathbf{rPOM^{3-}}$ is gelijk, de deeltjes verschillen alleen in de verdeling van de elektronen binnen het deeltje. Bij de omzetting van POM^{3-} tot $\mathbf{rPOM^{3-}}$ wordt binnen een eenheid MoO_3 één elektron van één oxide-ion overgedragen naar de N-schil van één Mo(VI)-ion.

3p **9** Geef in de bijlage hieronder de opbouw van de elektronenwolk van het omgezette oxide-ion en het omgezette molybdeenion in het reactieve deeltje $\mathbf{rPOM^{3-}}$. Gebruik het Periodiek Systeem uit je informatieboek.

bijlage bij vraag 9

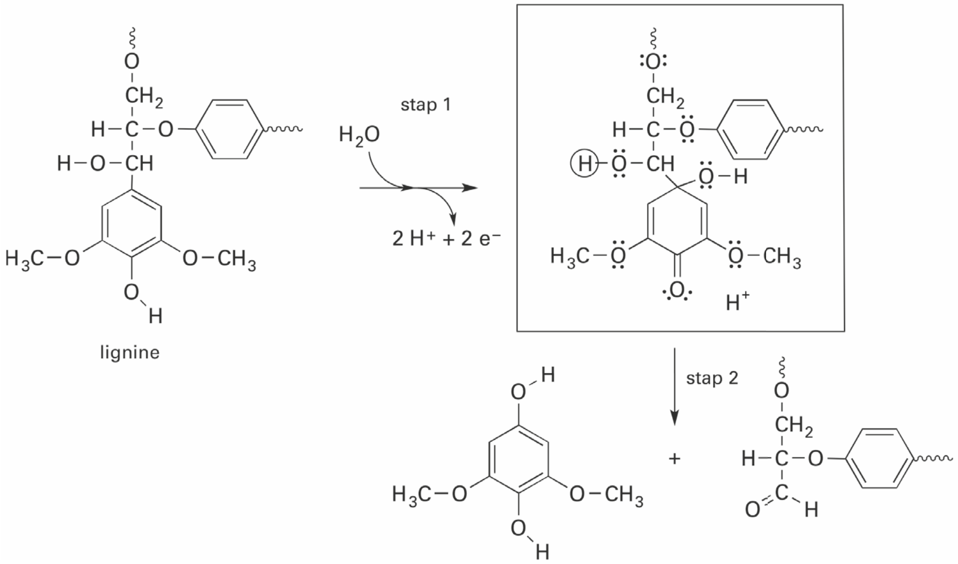
elektronenschil van omgezette oxide-ion in reactief $\mathbf{rPOM^{3-}}$	aantal elektronen
K	
L	
M	
N	
O	

elektronenschil van omgezette molybdeenion in $\mathbf{rPOM^{3-}}$	aantal elektronen
K	
L	
M	
N	
O	

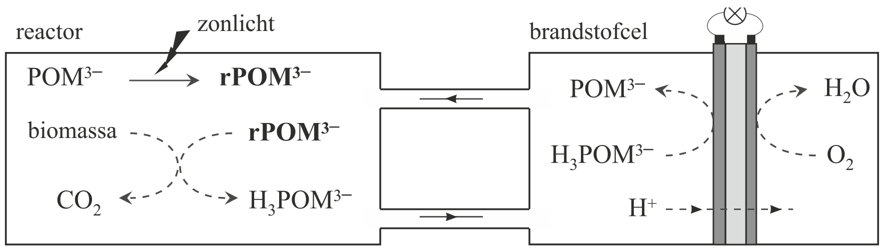
In hout is onder andere het biopolymeer lignine aanwezig. Lignine is een netwerk-polymeer dat in brandstofcellen niet kan worden omgezet met enzymen. Met het gebruikte ammonium-12-molybdofosfaat kan lignine wel worden omgezet, zodat zelfs houtafval kan worden gebruikt in een brandstofcel. In de bijlage hieronder is een van de optredende omzettingen weergegeven. In stap 1 treedt oxidatie van lignine op. In stap 2 wordt het omcirkelde H atoom als een H^+ ion afgesplitst. Tevens wordt dan een C–C binding verbroken en een H^+ ion opgenomen. Dit H^+ ion is weergegeven in het kader.

2p **10** Geef in de bijlage in het omkaderde deel met pijlen aan hoe elektronenparen zich verplaatsen.

bijlage bij vraag 10



In onderstaande figuur is de gebruikte opstelling schematisch weergegeven.
In een lichtdoorlatende reactor heeft men biomassa gemengd met ammonium-12-molybdofosfaat. De reactor is vervolgens in zonlicht geplaatst, zodat POM^{3-} onder invloed van licht wordt omgezet tot $\mathbf{rPOM^{3-}}$. Het $\mathbf{rPOM^{3-}}$ reageert met de biomassa, waarbij onder andere H_3POM^{3-} en CO_2 worden gevormd.



Na verloop van tijd wordt het mengsel door de brandstofcel gepompt. Het in de reactor ontstane H_3POM^{3-} wordt in de brandstofcel weer omgezet tot POM^{3-}.

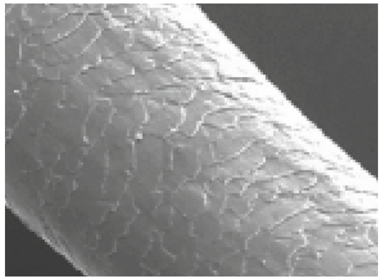
3p **11** Geef de vergelijkingen van de halfreacties die verlopen in de brandstofcel en geef de totaalvergelijking.

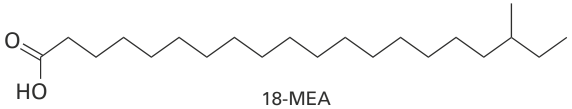
In het onderzoek is een hoeveelheid verdunde biomassa gemengd met 20 mL van een 0,25 M oplossing ammonium-12-molybdofosfaat.
Nadat dit mengsel enige tijd in het zonlicht had gestaan, bleek dat 80% van alle $\mathbf{rPOM^{3-}}$ was omgezet tot H_3POM^{3-}. Het mengsel werd door de brandstofcel gepompt tot alle ontstane H_3POM^{3-} weer was omgezet tot POM^{3-}. De brandstofcel leverde gedurende 30 minuten een gemiddelde stroomsterkte van 0,530 A.

4p **12** Bereken hoeveel procent van de elektronen die $\mathbf{rPOM^{3-}}$ van de biomassa heeft opgenomen, door H_3POM^{3-} is afgestaan in de brandstofcel. Maak onder andere gebruik van de volgende gegevens:
– $1\ A = 1\ C\ s^{-1}$
– een mol elektronen heeft een lading van $9{,}65 \cdot 10^4$ C.

Haarverf

Haarverf moet hechten aan het haar, daarom is kennis van de moleculaire structuur van een haar belangrijk.
De buitenkant van een haar bestaat uit schubben die de haar compleet bedekken.
Aan het oppervlak van deze schubben zijn moleculen van het vetzuur 18-MEA gebonden aan het eiwit keratine.





18-MEA

18-MEA is aan keratine gebonden door middel van een thio-esterbinding. Deze binding is ontstaan door een condensatiereactie tussen moleculen 18-MEA en SH groepen van cysteïne-eenheden in keratinemoleculen.
Deze reactie verloopt op dezelfde wijze als de condensatie van een zuur en een alcohol.

3p **13** Geef de structuurformule van een cysteïne-eenheid waaraan 18-MEA is gebonden door middel van een thio-esterbinding. De cysteïne-eenheid moet afkomstig zijn uit het midden van een peptideketen. Gebruik voor de koolwaterstofrest van 18-MEA de notatie C_xH_y met de juiste getalwaarden voor *x* en *y*.

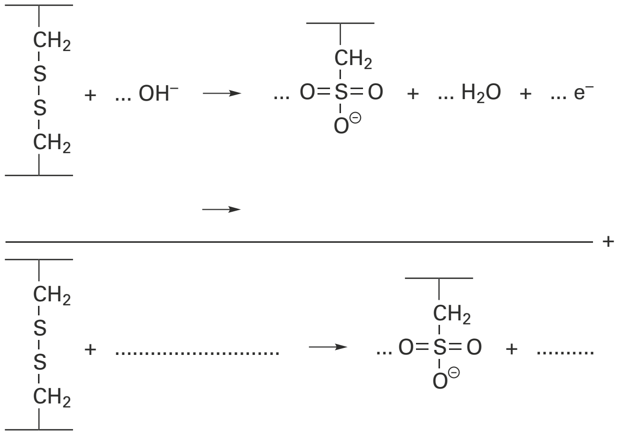
Haarverf heeft een hoge pH. Bij deze hoge pH zwellen bepaalde delen van keratine op en dringen pigmentmoleculen tot diep in een haar door. Onderzoekers vermoeden dat het opzwellen van delen van keratine wordt veroorzaakt doordat in de betrokken peptideketens relatief veel aminozuureenheden met zure restgroepen aanwezig zijn.

2p **14** Leg uit op microniveau dat de aanwezigheid van aminozuureenheden met zure restgroepen bijdraagt aan het opzwellen van keratine bij hoge pH.

Voordat haarverf wordt aangebracht, behandelt men soms het haar met waterstofperoxide (H_2O_2). Tijdens deze behandeling treden allerlei redoxreacties op, die leiden tot veranderingen in de structuur van de peptideketens in keratine.
In de onderstaande bijlage is de halfreactie van de peptideketen in keratine onvolledig weergegeven. In de andere halfreactie wordt H_2O_2 omgezet tot OH^-.

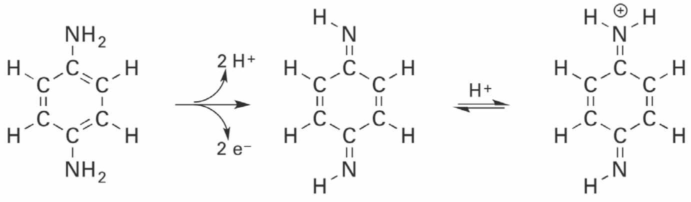
3p **15** Maak in de bijlage hieronder de onvolledige halfreactie compleet en geef met behulp van de vergelijking van de halfreactie van H_2O_2 de totaalreactie.
Gebruik Binas-tabel 48 of ScienceData-tabel 9.1.f.

bijlage bij vraag 15



2p **16** Leg uit of door de in de bijlage bij vraag 15 weergegeven omzetting de primaire, de secundaire of de tertiaire structuur van de peptideketen in keratine verloren gaat.

Een doosje permanente haarverf bevat twee flesjes, die de gebruiker mengt vlak voordat hij de verf aanbrengt. Tijdens het aanbrengen en het intrekken van het mengsel ontstaan pas de uiteindelijke kleurpigmenten. Veelgebruikte componenten van haarverf zijn p-fenyleendiamine (PPD) en waterstofperoxide. PPD wordt door waterstofperoxide omgezet tot stof B. Stof B is een zwakke base. Bij de heersende pH is een klein deel van stof B aanwezig als het geconjugeerde zuur (HB^+).
In onderstaande figuur zijn de omzetting van PPD tot stof B en het evenwicht tussen stof B en HB^+ weergegeven.

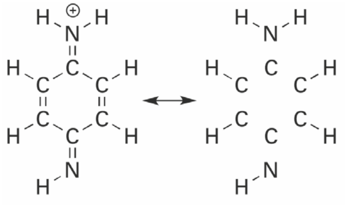


PPD stof B HB+

Het deeltje HB^+ is een sterk elektrofiel deeltje dat een rol speelt in het verdere mechanisme van de vorming van de uiteindelijke pigmenten.

2p **17** Maak de grensstructuur van HB^+ in de bijlage hieronder af en geef een andere grensstructuur voor HB^+. Gebruik lewisstructuren.

bijlage bij vraag 17



HB+

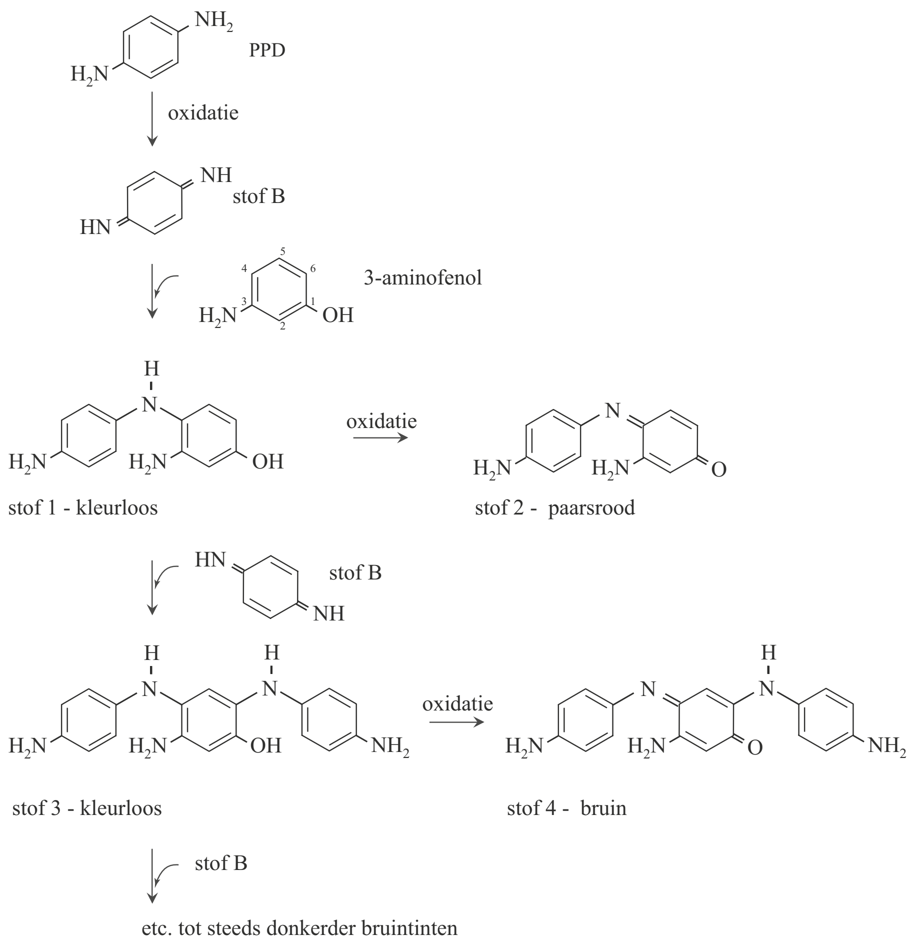
Door de hoge pH van haarverf is slechts een klein deel van stof B aanwezig als HB^+.
De K_z van HB^+ is $1{,}8 \cdot 10^{-6}$.

4p **18** Bereken hoeveel procent van de deeltjes B en HB aanwezig is als HB bij pH = 9,50 (T = 298 K).

In een bepaalde soort haarverf is behalve PPD ook de stof 3-aminofenol aanwezig. PPD en 3-aminofenol ondergaan opeenvolgende additie- en oxidatiereacties.
In de volgende bijlage zijn de verlopende reacties weergegeven.
Het mengsel met PPD en 3-aminofenol leidt tot een bruinrode haarkleur. Het is ook mogelijk om een paarsrood pigment, stof 2, te verkrijgen. Hiertoe wordt een andere beginstof gekozen dan 3-aminofenol.
Wanneer in het molecuul 3-aminofenol een H atoom aan de benzeenring is vervangen door een CH_3 groep, wordt uitsluitend stof 2 gevormd.
De C atomen van 3-aminofenol in de bijlage zijn genummerd.

2p **19** Leg uit op welk C atoom van 3-aminofenol de methylgroep zich moet bevinden, zodat uitsluitend stof 2 wordt gevormd.
Neem aan dat de aanwezigheid van de methylgroep de kleur van dit pigment niet verandert.

bijlage bij vraag 19



Van afvalgas naar brandstof

Afvalgassen uit de staal- en petrochemische industrie bevatten behalve koolstofdioxide vaak ook veel koolstofmono-oxide.
Het bedrijf Lanzatech heeft een proces ontwikkeld waarbij deze afvalgassen worden gemengd met waterstof en andere gassen afkomstig van vergaste biomassa en vergaste kolen. Het verkregen mengsel wordt vervolgens door speciale micro-organismen omgezet tot ethanol (C_2H_6O) en andere alcoholen.
De totaalvergelijking van één van de biochemische routes waarmee deze micro-organismen ethanol produceren, is weergegeven met reactie 1.

$$6\ CO(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_6O(l) + 4\ CO_2(g) \qquad \text{(reactie 1)}$$

3p **20** Bereken de reactiewarmte van reactie 1 per mol ethanol.

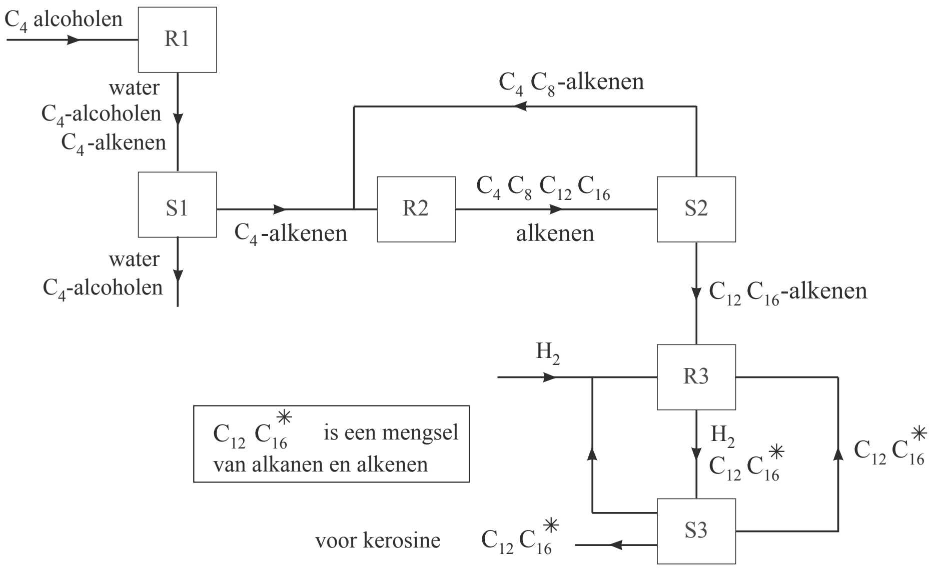
Een andere biochemische route kan met reactie 2 worden beschreven.

$$6\ H_2 + 2\ CO_2 \rightarrow 3\ H_2O + C_2H_6O \qquad \text{(reactie 2)}$$

In de bioreactor wordt uiteindelijk alle CO en CO_2 omgezet tot ethanol en andere alcoholen. De opbrengst aan ethanol in het Lanzatech-proces wordt uitgedrukt in MJ. Dit is de hoeveelheid energie die vrijkomt als het geproduceerde ethanol zou worden verbrand.
De CO_2-opname door de micro-organismen in het Lanzatech-proces is 81,5 g CO_2 per MJ. De CO_2-uitstoot van de overige processen is 51 g CO_2 per MJ.

4p **21** Bereken de netto CO_2-uitstoot uitgedrukt in g CO_2 per MJ geproduceerde energie wanneer het geproduceerde ethanol uiteindelijk wordt verbrand (T = 293 K).
De energie die vrijkomt bij de verbranding van ethanol, is $2{,}15 \cdot 10^{10}$ J m^{-3}.

Het ethanol en de overige alcoholen worden door destillatie gescheiden van het mengsel in de bioreactor. Behalve ethanol worden in de Lanzatech-bioreactor ook butaan-1-ol, butaan-2-ol, 2-methylpropaan-1-ol en 2-methylpropaan-2-ol gevormd door de micro-organismen.
Deze C_4-alcoholen kunnen in een aansluitend proces worden gebruikt om door additiereacties koolwaterstoffen te produceren met 12 en 16 koolstofatomen in de moleculen. Deze koolwaterstoffen kunnen worden toegevoegd aan kerosine.
Dit proces is in het blokschema op de volgende bladzijde weergegeven.
Met C_4 tot en met C_{16} is het aantal koolstofatomen in de koolwaterstoffen aangegeven.



In reactor 1 (R1) worden de C_4-alcoholen onvolledig omgezet tot de C_4-alkenen methylpropeen, but-1-een en but-2-een. Hierbij ontstaat ook water.

2p **22** Geef de reactievergelijking voor de omzetting van 2-methylpropaan-1-ol tot methylpropeen. Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.

Het mengsel afkomstig uit R1 wordt in scheidingsruimte 1 (S1) afgekoeld. Hierdoor worden de C_4-alkenen afgescheiden van het water en van de C_4-alcoholen die niet hebben gereageerd.

2p **23** Leg uit binnen welk temperatuurgebied deze scheiding kan plaatsvinden ($p = p_0$).
Gebruik Binas-tabel 42B of ScienceData-tabel 8.3.b.
Het kookpunt van methylpropeen is 267 K.

In R2 vinden additiereacties plaats tussen de C4-alkenen, waarbij alkenen met 8, 12 of 16 C atomen worden gevormd.
In S2 wordt het verkregen mengsel van alkenen gescheiden in twee fracties. De fractie met de C_4- en de C_8-alkenen wordt teruggevoerd naar R2. De fractie met de C_{12}- en de C_{16}-alkenen wordt doorgevoerd naar R3. De scheiding in S2 kan eenvoudig plaatsvinden omdat bij de gebruikte omstandigheden in de scheidingsruimte steeds één fractie in de vloeibare fase is en de andere fractie in de gasfase.

2p **24** Leg uit welke fractie in S2 vloeibaar is en welke fractie gasvormig is.

In R3 reageren de gevormde alkenen onvolledig met een overmaat waterstof tot alkanen. In S3 wordt de overmaat waterstof gescheiden van de rest van het mengsel en teruggevoerd naar R3.
Een deel van het mengsel afkomstig uit R3 wordt opgeslagen als een product dat kan worden gebruikt als toevoeging aan kerosine. Het overgebleven deel wordt weer naar R3 teruggevoerd. Deze recirculatie zorgt voor een hoger rendement in R3.

1p **25** Geef aan waarom door de recirculatie het rendement in R3 hoger wordt.

In R2 wordt per minuut $1{,}4{\cdot}10^3$ mol C_4H_8 omgezet tot evenveel mol C_{12}- als C_{16}-alkenen. In het product dat uiteindelijk wordt opgeslagen is 98% van de C_{12}- en de C_{16}-alkenen omgezet tot alkanen.

2p **26** Bereken hoeveel mol H_2 per minuut dan moet worden ingevoerd in R3.

Hints bij examen 2018-II[1)]

1 Kijk goed naar de verschillen tussen de gegeven structuurformules.

2 In je antwoord moeten de begrippen hydrofiel en/of hydrofoob een rol spelen.

3 De intensiteit is een maat voor het aantal deeltjes.

4 Reken de microliters om naar (m)mol en bepaal welke stof in ondermaat is.

5 Zowel de vrije elektronenparen als de dubbele bindingen kunnen verschuiven.

6 Cis-transisomerie is alleen mogelijk bij gebrek aan draaibaarheid in een deeltje.

7 Van het uiteinde van amylose wordt tweemaal een glucosemolecuul afgesplitst.

8 Begin met het kloppend maken van Mo en de NH_4^+ groep.

9 Bepaal eerst de elektronenconfiguratie van een oxide-ion en van een molybdeen(VI)ion.

10 De omcirkelde H wordt afgesplitst en het losse H^+ ion wordt gebonden.

11 De vergelijking van de halfreactie rechts staat in Binas. In de vergelijking van de halfreactie links gaat het om de H atomen.

12 Bereken het aantal mol elektronen dat van de biomassa wordt opgenomen en vergelijk dat met het aantal mol elektronen dat in 30 minuten door de brandstofcel stroomt.

13 Een onderdeel van een thio-esterbinding is een S atoom tussen twee C atomen.

14 Welk effect heeft een hoge pH op zure groepen?

15 De onvolledige halfreactie is pas kloppend als niet alleen de aantallen atomen per soort aan beide zijden van de pijl gelijk zijn, maar ook de ladingen.

16 Zie Binas 67H2.

17 Zowel vrije elektronenparen als dubbele bindingen kunnen verschuiven.

18 Schrijf de evenwichtsvoorwaarde op en vul $[H_3O^+]$ in.

19 De methylgroep moet de positie in stof 1 blokkeren die reactie tot stof 3 mogelijk maakt.

20 De reactiewarmte volgt uit het verschil van de vormingswarmten van producten en beginstoffen.

21 Bereken hoeveel m^3 ethanol bij verbranding 1 MJ aan energie levert. En reken dat via gram om in mol.

22 Dit is een eliminatiereactie, het omgekeerde van een additiereactie.

23 Je hebt de kookpunten van alle C4-alkenen en C4-alcoholen nodig om te kunnen antwoorden.

24 Waardoor zal er een verschil in kookpunt zijn?

26 Hoeveel mol C4-alkeen is nodig voor 1 mol C12- alkeen en 1 mol C16-alkeen?

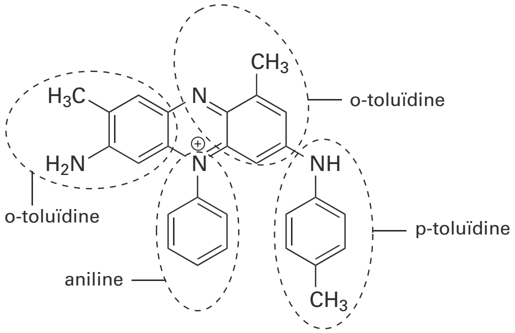
1) Een 1-puntsvraag (hier 25) krijgt geen hint.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij examen 2018-II

Mauveïne

2p **1**



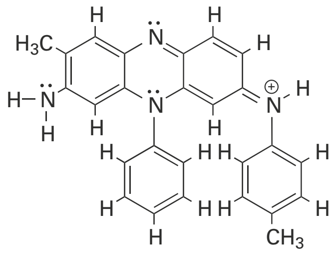
de twee delen afkomstig van o-toluïdine juist aangegeven [1p], overige twee delen juist [1p]

2p **2** Methanol is een polair/hydrofiel oplosmiddel, terwijl de stationaire fase hydrofoob is. De meest hydrofobe stof zal dus de sterkste binding hebben met de stationaire fase (het minst meelopen met de mobiele fase). [1p]
Mauveïne C bezit de meeste (apolaire) methylgroepen en is dus het meest hydrofoob. Daarom zal mauveïne C de grootste retentietijd hebben. [1p]
De gegeven structuurformules beschrijven slechts de positieve deeltjes in de stoffen. De mauveïnes zijn in feite organische zouten met de acetaat- of sulfaatgroep als negatief ion.

3p **3** De intensiteit van een piek in het massaspectrum is een maat voor het aantal deeltjes, dus de molverhouding van de stoffen A, B en C = 94 : 100 : 77. [1p]
De *m/z*-waarden van de stoffen zijn een maat voor de molaire massa's van de positieve ionen. Het negatieve acetaation (CH_3COO^-) dat in de mauveïnes (van Perkin) voorkomt, heeft per mol een massa van 60,053 – 1,008 = 59,045 g (Binas 98 en 99). [1p]
Voor de massaverhouding geldt dus:
$m_A : m_B : m_C = 94 \cdot (391+59) : 100 \cdot (405+59) : 77 \cdot (419+59) = 4{,}2 \cdot 10^4 : 4{,}64 \cdot 10^4 : 3{,}7 \cdot 10^4$
$= 4{,}2 : 4{,}64 : 3{,}7 \Rightarrow$ 1,0 g A : 1,1 g B : 0,88 g C (2 significante cijfers). [1p]
In het correctiemodel van het examen is geen rekening gehouden met de massa van de negatieve ionen in de mauveïnes.

4p **4** 60 µL aniline heeft een massa van $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ mL $\cdot$ 1,022 g mL^{-1} = $6{,}13 \cdot 10^{-2}$ g = 61,3 mg en dat komt overeen met $\frac{61{,}3 \text{ mg}}{93{,}1 \text{ mg mmol}^{-1}}$ = 0,658 mmol aniline.
60 µL o-toluïdine heeft een massa van $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ mL $\cdot$ 1,01 g mL^{-1} = $6{,}06 \cdot 10^{-2}$ g = 60,6 mg en dat komt overeen met $\frac{60{,}6 \text{ mg}}{107 \text{ mg mmol}^{-1}}$ = 0,566 mmol o-toluïdine.
120 µL p-toluïdine heeft een massa van $12{,}0 \cdot 10^{-2}$ mL $\cdot$ 1,05 g mL^{-1} = $12{,}6 \cdot 10^{-2}$ g = 126 mg en dat komt overeen met $\frac{126 \text{ mg}}{107 \text{ mg mmol}^{-1}}$ = 1,18 mmol p-toluïdine. [1p]
Het (kleurbepalende) positieve ion van mauveïne B2 ontstaat uit een molverhouding aniline : o-toluïdine : p-toluïdine van 1 : 1 : 2 (gegeven).
Daarbij is de hoeveelheid mol o-toluïdine beperkend (in ondermaat aanwezig), dus 0,566 mmol o-toluïdine reageert met 0,566 mmol aniline en 1,13 mmol p-toluïdine maximaal tot 0,566 mmol mauveïne B2. [1p]
Er ontstaat 12 mg mauveïne B2 overeenkomend met $\frac{12 \text{ mg}}{406 \text{ mg mmol}^{-1}}$ = 0,0300 mmol. [1p]
Het rendement is deze reactie is dus $\frac{0{,}0300}{0{,}566} \cdot 100\%$ = 5,3% (2 significante cijfers). [1p]

3p **5**

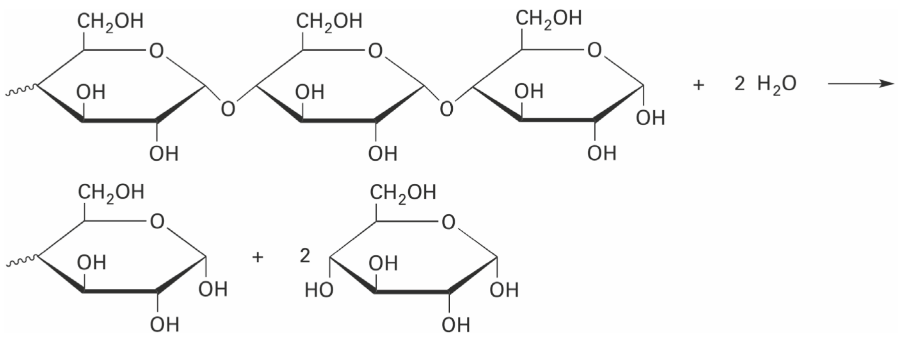


Het is ook toegestaan om de vrije elektronenparen aan te geven als streepjes.
atomen en bindingen juist weergegeven [1p], in structuur alle niet-bindende elektronenparen aangegeven [1p], positieve lading op juiste N atoom [1p]

2p **6** De C=N binding die in de andere grensstructuur voorkomt, is star [1p] ⇒ als het H atoom en de benzeenring (aan het N atoom) worden verwisseld, is er sprake van een ander molecuul. [1p]
Doordat de dubbele binding zich kan verplaatsen of verdelen via de mesomere grensstructuren, is het goed mogelijk dat in de praktijk de cis- en de transvorm makkelijk in elkaar over zullen gaan (in een evenwichtsreactie).

Stroom uit hout

3p **7** *Het juiste antwoord moet op de volgende manier worden weergegeven:*



voor de pijl H_2O [1p], na de pijl overgebleven fragment en structuurformule van glucose [1p], juiste coëfficiënten [1p]

3p **8** $12\ (NH_4)_2MoO_4 + H_3PO_4 + 21\ HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} + 12\ H_2O + 21\ NH_4NO_3$
Maak eerst Mo kloppend, daarna de ammoniumgroepen. De hoeveelheden fosfaat en nitraat volgen dan makkelijk. Maak de reactievergelijking tenslotte kloppend voor H en O met de watermoleculen.
juiste beginstoffen [1p], juiste producten [1p], juiste coëfficiënten [1p]

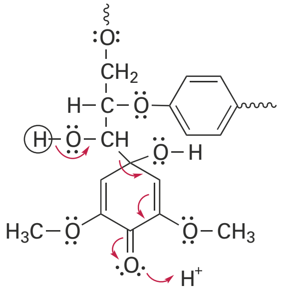
3p **9** *De tabellen moeten als volgt zijn ingevuld:*

elektronenschil van omgezet oxide-ion in **rPOM**$^{3-}$	aantal elektronen
K	2
L	7
M	0
N	0
O	0

elektronenschil van omgezet molybdeenion in **rPOM**$^{3-}$	aantal elektronen
K	2
L	8
M	18
N	9
O	0

Het O^{2-} ion heeft twee elektronen extra in de buitenste schil (L) ten opzichte van een zuurstofatoom. Daarvan geeft hij er 1 af.
De elektronenconfiguratie van een molybdeenatoom is 2, 8, 18, 13, 1 (Binas 99).
Mo^{6+} heeft 6 elektronen minder. Deze zijn verdwenen uit de buitenste schillen.
De elektronenconfiguratie wordt dan 2, 8, 18, 8. Door belichting komt er vervolgens een elektron van het O^{2-} ion bij in de vierde schil (N).
elektronenschillen in O^- ion [1p], totaal 37 elektronen in omgezet Mo ion [1p], elektronenconfiguratie in dat Mo ion [1p]

2p **10**



juiste C–C binding verbroken [1p], juiste weergave van pijlen [1p]

3p **11** $H_3POM^{3-} \rightarrow POM^{3-} + 3\,H^+ + 3\,e^-$ . . . . . 4×
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$ . . . . . 3×

$4\,H_3POM^{3-} + 3\,O_2 \rightarrow 4\,POM^{3-} + 6\,H_2O$

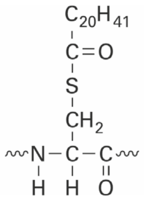
eerste halfreactie [1p], tweede halfreactie [1p], halfreacties gecombineerd en H^+ weggestreept [1p]

4p **12** 20 mL van de 0,25 molair oplossing van POM^{3-} bevat 20 mL · 0,25 mmol mL^{-1} = 5,0 mmol POM^{3-}. [1p] Dit wordt omgezet tot 5,0 mmol $rPOM^{3-}$ in het zonlicht. 80% hiervan reageert met de biomassa en levert 0,80 · 5,0 = 4,0 mmol H_3POM^{3-} (zie onderdeel 11, omgekeerde reactie). Elke mmol $rPOM^{3-}$ neemt daarbij 3 mmol elektronen op, dus er zijn 12,0 mmol e^- opgenomen van de biomassa. [1p]
Als de brandstofcel 0,530 A levert gedurende 30 minuten (= 1800 seconden) dan is de volgende hoeveelheid lading geleverd: 0,530 C s^{-1} · 1800 s = 954 C.
1 mol elektronen heeft een lading van $9{,}65 \cdot 10^4$ C $\Rightarrow$ de lading van 1 mmol is 96,5 C.

954 C is dus de lading van $\frac{954\ \text{C}}{96{,}5\ \text{C mmol}^{-1}}$ = 9,89 mmol elektronen. [1p]
Van de opgenomen 12,0 mmol elektronen is dat $\frac{9{,}89}{12{,}0} \cdot 100\% = 82\%$ (2 sign. cijfers). [1p]

Haarverf

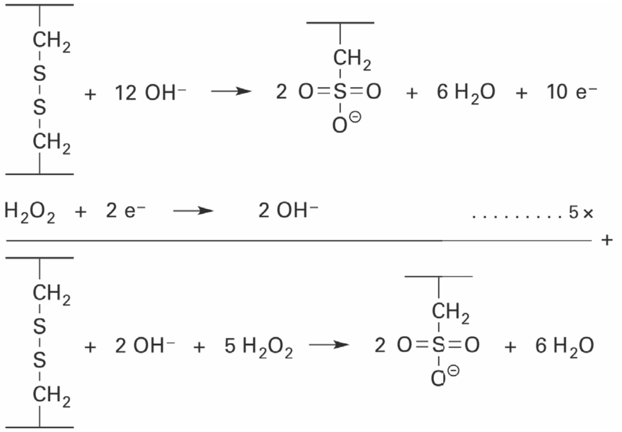
3p **13**



open uiteinden van aminozuureenheid [1p], thio-esterbinding juist [1p], x- en y-waarden en rest van structuurformule juist [1p]

2p **14** *Voorbeeld van een juist antwoord:*
Bij hoge pH is er sprake van een basisch milieu. Daarin zullen zure groepen H^+ afstaan en zelf een negatieve lading krijgen. [1p] De verschillende negatieve ladingen binnen het eiwitmolecuul stoten elkaar af, waardoor de keratineketens verder van elkaar af gaan staan. [1p]

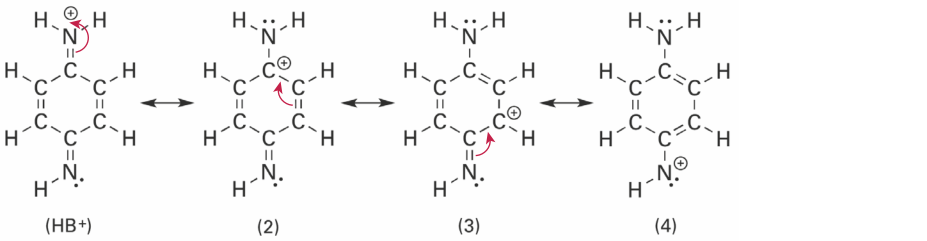
3p **15**



eerste halfreactie juist [1p], tweede halfreactie juist [1p], halfreacties juist gecombineerd en OH^- weggestreept [1p]

2p **16** *Voorbeelden van juiste antwoorden:*
- De zwavelbruggen zijn dwarsverbindingen tussen cysteïne-eenheden die op verschillende plaatsen in de keratineketen zitten. De S-S bindingen geven het eiwit daardoor een driedimensionale structuur. [1p]
  Het gaat hier dus om verbreking van de tertiaire structuur. [1p]
- De primaire structuur bij eiwitten beschrijft de aminozuurvolgorde, de secundaire structuur ontstaat door waterstofbruggen. [1p]
  Die bindingen worden niet verbroken, dus gaat het hier om verbreking van de tertiaire structuur. [1p]

2p **17** *Van onderstaand overzicht hoeft alleen de lewisstructuur van de gegeven formule van HB^+ en één van de grensstructuren hiervan te worden gegeven.*



Grensstructuur 3 komt tweemaal zo vaak voor, omdat ook de linker dubbele binding in grensstructuur 2 kan verschuiven om de positieve lading te neutraliseren.
gegeven grensstructuur juist afgemaakt en andere grensstructuur heeft positieve lading op juiste atoom [1p]*, juiste weergave van atoombindingen en niet-bindende elektronenparen in andere grensstructuur* [1p]

4p **18** De evenwichtsvoorwaarde voor het zuur HB^+ is: $K_z = \frac{[H_3O^+]\,[B]}{[HB^+]} = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ [1p]

$pH = 9{,}50 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9{,}50} = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$ mol L^{-1} [1p]

Dan geldt dus $\frac{[B]}{[HB^+]} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-6}}{3{,}2 \cdot 10^{-10}} = \frac{5{,}6 \cdot 10^3}{1}$ [1p] $\Rightarrow$ HB^+ vormt maar $\frac{1}{5{,}6 \cdot 10^3 + 1} \cdot 100\% =$
$= 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ % van alle aanwezige moleculen B. [1p]

2p **19** Bij de vorming van stof 3 uit stof 1 reageert stof B met het H atoom op plaats 6 van 3-aminofenol. [1p] Als deze plaats wordt geblokkeerd door een methylgroep kan de reactie tot stof 3 niet meer verlopen en kan dus alleen stof 2 ontstaan. [1p]

Van afvalgas naar brandstof

3p **20** Reactiewarmte ΔE = vormingswarmte van 1 mol ethanol + vormingswarmte van 4 mol CO_2 – vormingswarmte van 6 mol CO – vormingswarmte van 3 mol H_2O [1p]
$= -2{,}78 \cdot 10^5$ J + $4 \cdot -3{,}935 \cdot 10^5$ J – $6 \cdot -1{,}105 \cdot 10^5$ J – $3 \cdot -2{,}86 \cdot 10^5$ J [1p]
$= -18{,}52 \cdot 10^5$ J + $15{,}21 \cdot 10^5$ J = $-3{,}31 \cdot 10^5$ J per mol ethanol (Binas 57A en 57B, 3 significante cijfers). [1p]

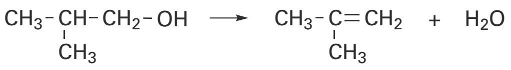
4p **21** Bij de verbranding van 1 m^3 ethanol (bij 293 K) komt $2{,}15 \cdot 10^{10}$ J = $2{,}15 \cdot 10^4$ MJ vrij.

Om 1 MJ aan energie te produceren, wordt dus $\frac{1}{2{,}15 \cdot 10^4} = 4{,}65 \cdot 10^{-5}$ m^3 ethanol verbrand. [1p] De dichtheid van ethanol bedraagt $0{,}80 \cdot 10^3$ kg m^{-3}. Voor 1 MJ wordt dus $4{,}65 \cdot 10^{-5}$ $m^3 \cdot 0{,}80 \cdot 10^3$ kg $m^{-3} = 3{,}72 \cdot 10^{-2}$ kg = 37 g ethanol verbrand. Omdat 1 mol C_2H_5OH een massa heeft van 46,069 g (Binas 98) komt 37,2 g overeen

met $\frac{37{,}2 \text{ g}}{46{,}069 \text{ g mol}^{-1}} = 0{,}807$ mol C_2H_5OH. [1p]

Uit 0,807 mol C_2H_5OH ontstaat bij verbranding $2 \cdot 0{,}807 = 1{,}61$ mol CO_2 met een massa van 1,61 mol $\cdot$ 44,010 g mol^{-1} = 70,9 g. [1p]
Naast deze uitstoot is er bij het Lanzatech-proces zowel een opname van 81,5 g als een uitstoot van 51 g CO_2 per MJ.
De netto-uitstoot per MJ bedraagt dus: 70,9 + 51 – 81,5 = 40 g CO_2 (2 sign. cijfers) [1p]

2p **22**



juiste beginstof [1p]*, juiste producten en coëfficiënten* [1p]

©ThiemeMeulenhoff

2p **23** *Een voorbeeld van een juist antwoord:*
De gassen die reactor R1 verlaten, condenseren als ze worden afgekoeld tot hun kookpunt. Voor de kookpunten van de reagerende stoffen geldt het volgende:

stof	*kookpunt*
(2)-methylpropaan-1-ol	381 K
(2)-methylpropaan-2-ol	356 K
butaan-1-ol	391 K
butaan-2-ol	373 K
methylpropeen	267 K
but-1-een	267 K
but-2-een	277 of 274 K (cis of trans)
water	373 K

Bij afkoelen tot onder 356 K (kookpunt van methylpropaan-2-ol) zullen zowel het water als de alcoholen vloeibaar worden. [1p]
Voorwaarde is wel dat de temperatuur boven 277 K (kookpunt van cis-but-2 een) moet blijven (anders zou ook de minst vluchtige alkeen gaan condenseren). [1p]
Afkoelen tot ver onder 356 K (83 °C) is waarschijnlijk niet energiezuinig, want de nog volgende reactiestappen vinden weer plaats bij verhoogde temperatuur.

2p **24** In de fractie met de zwaardere/grotere C12C16-alkenen trekken de moleculen elkaar sterker aan, door middel van vanderwaalsbinding, dan in de fractie met de lichtere/kleinere moleculen van de C4C8-alkenen. [1p]
Die laatste fractie zal dus de gasvormige fractie zijn. [1p]

1p **25** *Mogelijke antwoorden:*
- Door de recirculatie worden de overblijvende beginstoffen (na een evenwichts-reactie) gebruikt voor het instellen van een nieuw evenwicht.
- Bij de recirculatie verblijven de stoffen langer in de reactor.

De onvolledige reactie kan het gevolg zijn van het instellen van een evenwicht, maar zou ook het gevolg kunnen zijn van een (te) langzaam verlopende reactie.

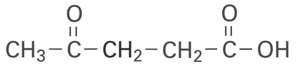
2p **26** Voor de vorming van 1 mol C12-alkeen is 3 mol C4-alkeen nodig en voor de vorming van 1 mol C16-alkeen 4 mol C4-alkeen. 7 mol C4-alkeen levert dus 1 mol C12-alkeen en 1 mol C16-alkeen.
$1{,}4 \cdot 10^3$ mol C4-alkeen levert dan $\frac{1{,}4 \cdot 10^3}{7} = 2{,}0 \cdot 10^2$ mol C12-alkeen en ook $2{,}0 \cdot 10^2$ mol C16-alkeen, samen $4{,}0 \cdot 10^2$ mol alkeen. [1p]
Voor de omzetting van 1 mol alkeen naar 1 mol alkaan is 1 mol H_2 nodig. Omdat het rendement 98% is, zal voor de onvolledige omzetting van $4{,}0 \cdot 10^2$ mol C12C16-alkenen dus $0{,}98 \cdot 4{,}0 \cdot 10^2 = 3{,}9 \cdot 10^2$ mol H_2 per minuut moeten worden toegevoerd (2 significante cijfers). [1p]

©ThiemeMeulenhoff

Examen 2019-I

Afvalhout als grondstof

Caprolactam is een belangrijke grondstof waar onder andere nylon van wordt gemaakt. Tot nu toe werd caprolactam geproduceerd uit aardolie. Vanwege de toekomstige schaarste van aardolie wordt er gezocht naar hernieuwbare grondstoffen voor caprolactam. Een nieuwe ontwikkeling betreft de toepassing van afvalhout als grondstof voor caprolactam. Een belangrijk tussenproduct hierbij is levulinezuur ($C_5H_8O_3$). De structuurformule van levulinezuur is hieronder weergegeven.



levulinezuur

De stappen die verlopen bij de omzetting van afvalhout tot uiteindelijk caprolactam zijn hieronder verkort weergegeven.

afvalhout → suikers → levulinezuur → caprolactam

Voor de productie van levulinezuur wordt een batch bereid van pulp (gemalen afvalhout), geconcentreerd zwavelzuur en water. Het ontstane reactiemengsel bevat 21 massa% afvalhout en 3,0 massa% zwavelzuur. Een batch bevat 200 kg reactiemengsel.

2p **1** Bereken het volume in L geconcentreerd zwavelzuur dat nodig is per batch. Maak gebruik van de volgende gegevens:
- Geconcentreerd zwavelzuur bevat 98,0 massa% zwavelzuur.
- Geconcentreerd zwavelzuur heeft een dichtheid van 1,832 kg L^{-1}.

Een vereenvoudigd en onvolledig blokschema voor de productie van levulinezuur is in de bijlage bij vraag 4 weergegeven. Het proces bestaat uit een aantal stappen:
- In een mengkamer M wordt de batch bereid, waarna het reactiemengsel naar reactor R1 wordt geleid.
- In R1 wordt de cellulose uit de pulp eerst omgezet tot onder andere disachariden zoals maltose. Hieruit worden vervolgens levulinezuur, methaanzuur en water gevormd. Er ontstaan tevens bijproducten. Onder de gebruikte omstandigheden verdampt het ontstane methaanzuur en wordt het afgevoerd uit R1.

Het zwavelzuur treedt in R1 op als katalysator.

3p **2** Geef de vergelijking van de omzetting van maltose tot levulinezuur, methaanzuur en water.
- Gebruik molecuulformules.
- Gebruik Binas-tabel 67F of ScienceData-tabel 13.1.d.

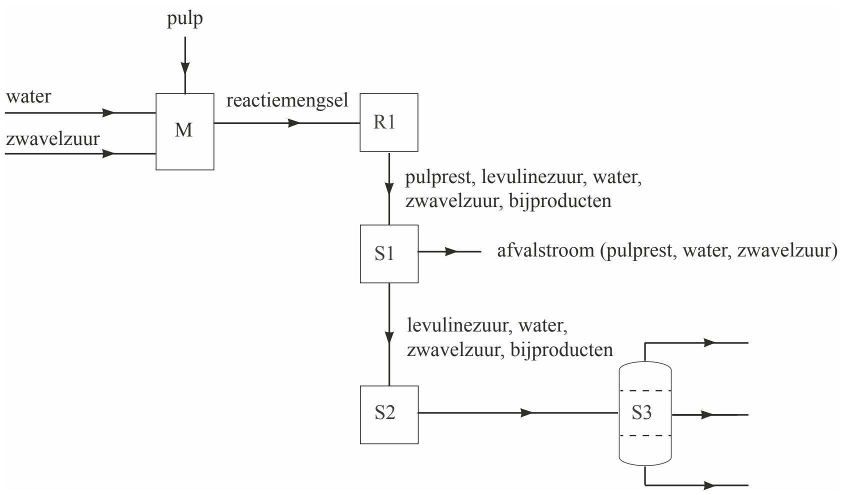
Vervolg van beschrijving van het blokschema in bijlage bij vraag 4:
- De in R1 ontstane suspensie wordt gescheiden in scheidingsruimte 1 (S1). Het vaste afval met daarin alle pulpresten en een deel van het water en zwavelzuur wordt afgevoerd. De rest van het mengsel wordt naar scheidingsruimte 2 (S2) gevoerd.
- In S2 wordt 4-methyl-pentaan-2-on (MIBK) aan het filtraat toegevoegd. Levulinezuur en alle bijproducten van de reactie in R1 lossen op in het MIBK en de rest van het zwavelzuur en water niet.

- Het deel van het mengsel met daarin levulinezuur wordt doorgevoerd naar scheidingsruimte 3 (S3).
- In S3 wordt levulinezuur afgescheiden van MIBK en de bijproducten door middel van gefractioneerde destillatie. De bijproducten verlaten S3 aan de onderzijde. De stof met het laagste kookpunt komt boven uit S3.

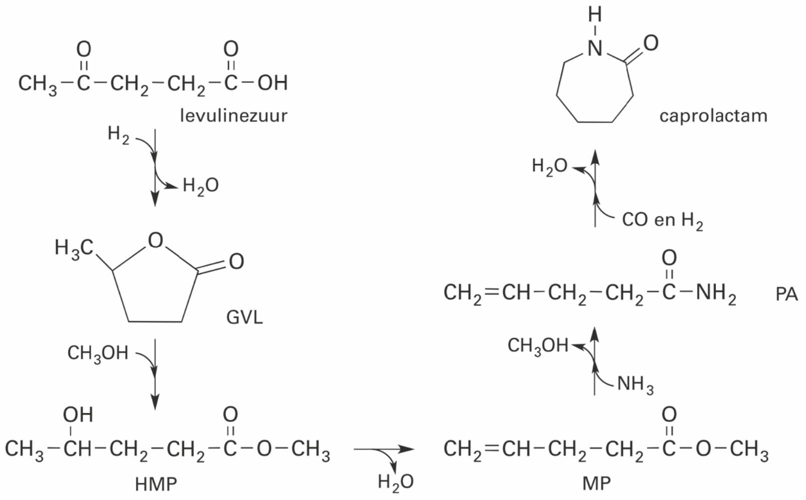
3p **3** Leg uit op microniveau welke stof een lager kookpunt heeft: MIBK of levulinezuur.

4p **4** Maak het blokschema in de bijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en ontbrekende stoffen bij de pijlen.
- Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.

bijlage bij vraag 4



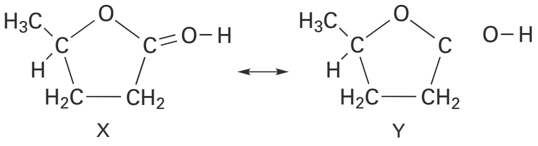
De uiteindelijke omzetting van levulinezuur tot caprolactam is in de onderstaande figuur weergegeven.



De omzetting van de stof GVL tot HMP wordt gekatalyseerd door H^+ ionen. Het O atoom van de ketongroep van GVL neemt hierbij eerst een H^+ ion op. Hierbij wordt een deeltje X gevormd. De lewisstructuur van het deeltje X is in de bijlage bij vraag 5 onvolledig weergegeven. Het deeltje Y is een grensstructuur van deeltje X. Vervolgens valt het O atoom van methanol als nucleofiel aan op deeltje Y, waarbij HMP ontstaat. In het deeltje Y komt een atoom voor waarbij niet wordt voldaan aan de oktetregel.

2p **5** Maak in de bijlage de grensstructuur van beide deeltjes af. Geef formele lading(en) aan.

bijlage bij vraag 5



Het totale rendement van de omzettingen van levulinezuur tot caprolactam is nog laag.

3p **6** Geef met behulp van de figuur boven vraag 5 de totaalvergelijking voor de omzetting van levulinezuur tot caprolactam. Gebruik molecuulformules.

2p **7** Bereken de atoomeconomie van de omzetting van levulinezuur tot caprolactam volgens deze figuur.

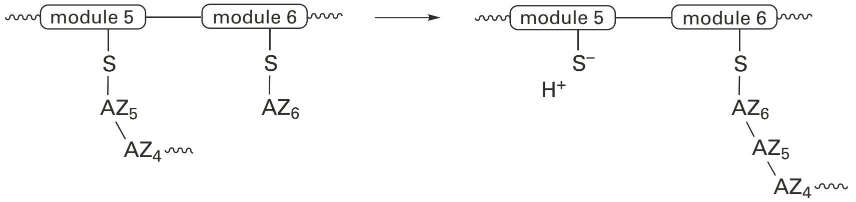
Deze productie van caprolactam is ontworpen zodat afvalhout nuttig kan worden gebruikt als hernieuwbare grondstof. Toch kan het proces als geheel nog niet groen worden genoemd op basis van de uitgangspunten van de groene chemie.

2p **8** Geef twee argumenten voor de stelling dat deze productie van caprolactam nog niet groen kan worden genoemd.
– Baseer je argumenten op de uitgangspunten 7, 8 en/of 12.
– Gebruik Binas-tabel 97F of ScienceData-tabel 38.6.

Teixobactine

In 2015 is een nieuw soort antibioticum ontdekt, het zogeheten teixobactine. Teixobactine wordt gemaakt door een bepaald type bodembacterie om zich te verdedigen tegen andere bacteriën. In deze bacterie wordt teixobactine gemaakt door een zeer groot enzym: een zogeheten niet-ribosomaal peptide synthetase (NRPS). De aminozuurvolgorde voor teixobactine is niet gecodeerd via mRNA, maar direct vastgelegd in de structuur van het betrokken NRPS-enzym. Het NRPS-enzym bestaat uit elf katalytische delen (modules) die ieder één aminozuur aan de peptideketen toevoegen.

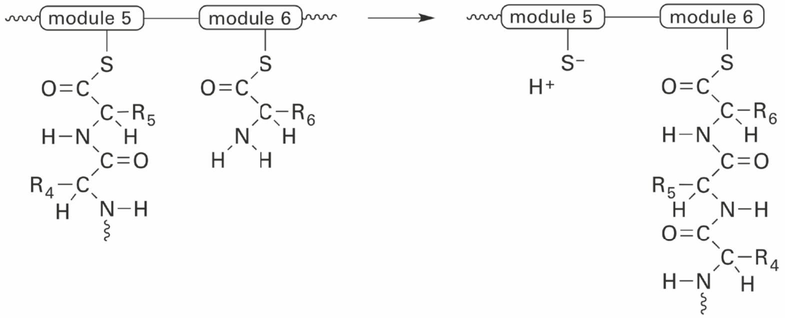
Hoe een module van het NRPS telkens één aminozuur (AZ) aan de peptideketen toevoegt, is in de figuur hieronder vereenvoudigd weergegeven. Met AZ_n zijn aminozuren uit het midden van de groeiende peptideketen weergegeven.



In de bijlage bij vraag 9 is de figuur gedeeltelijk weergegeven met structuurformules.

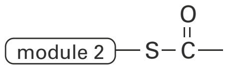
2p **9** Voer de volgende opdrachten uit:
– Geef in de bijlage links van de reactiepijl de niet-bindende elektronenparen weer.
– Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens deze reactie.

bijlage bij vraag 9



Aan module 1 wordt als eerste gemethyleerd fenylalanine gekoppeld. In dit fenylalanine is op de aminogroep een H atoom vervangen door een methylgroep. Aan module 2 wordt isoleucine gekoppeld, waarna de beide aminozuren aan elkaar worden gekoppeld zoals in de figuur is weergegeven.

3p **10** Geef de structuurformule van module 2 waaraan isoleucine en gemethyleerd fenylalanine zijn gekoppeld. Geef module 2 en de binding met het koolstofatoom van de zuurgroep van Ile als volgt weer:



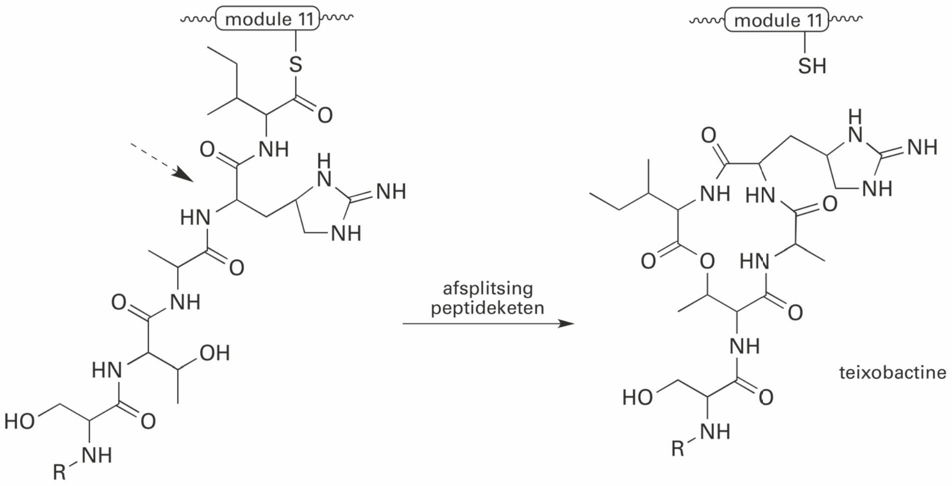
Het uiteindelijk gevormde polypeptide is in de bijlage bij vraag 12 schematisch weergegeven als beginstof voor de omzetting tot teixobactine. In deze figuur staat de letter R symbool voor de niet-weergegeven delen van de peptideketen. In de structuur van het polypeptide is een aminozuureenheid enduracididine aanwezig. Dit enduracididine is aangegeven met een pijl. Dit aminozuur wordt door de bacterie gevormd uit een niet-cyclisch aminozuur. Tijdens deze reactie ontstaat een ringstructuur en worden twee H atomen afgesplitst.

3p **11** Geef de structuurformule van het aminozuur enduracididine en geef de naam van het aminozuur waaruit enduracididine wordt gevormd. Gebruik Binas-tabel 67H1 of ScienceData tabel 13.7.

Wanneer alle aminozuren aan de peptideketen zijn toegevoegd, treedt ringsluiting op, waardoor de keten van module 11 wordt afgesplitst. Deze reactie is in de bijlage bij vraag 12 weergegeven.
Bij de ringsluiting ontstaat een ester. Uit de veranderingen van de structuurformules valt af te leiden welke atoomgroepen in de peptideketen betrokken zijn bij deze reactie.

3p **12** Voer de volgende opdrachten uit:
- Omcirkel in de bijlage rechts van de reactiepijl de gevormde estergroep.
- Omcirkel in de bijlage links van de reactiepijl zowel het nucleofiele als het elektrofiele atoom.
- Geef bij elk omcirkeld atoom aan of het als nucleofiel of als elektrofiel optreedt in de reactie.

bijlage bij vraag 12



teixobactine

Om de effectiviteit van teixobactine te onderzoeken, besmetten de onderzoekers een aantal muizen met de moeilijk te bestrijden MRSA-bacterie. Vervolgens diende men teixobactine of het reeds bekende antibioticum vancomycine toe. Men vergeleek hierbij de PD-50-waarde (Protective Dose). Dit is de dosis (mg kg^{-1}) antibioticum waarbij de helft van de besmette muizen wordt beschermd tegen de MRSA-bacterie. In de onderstaande tabel zijn enkele gegevens van beide antibiotica weergegeven.

antibioticum	molaire massa (g mol^{-1})	PD-50 (mg kg^{-1})
vancomycine	$1{,}45 \cdot 10^3$	2,75
teixobactine	$1{,}24 \cdot 10^3$	0,20

2p **13** Bereken met behulp van de tabel hoeveel moleculen vancomycine nodig zijn om net zo effectief te zijn als één molecuul teixobactine.

Melamine detecteren in voeding

Melkpoeder voor babymelk bevat eiwitten die een baby nodig heeft om te groeien. Om het eiwitgehalte in melkpoeder te bepalen wordt gebruikgemaakt van de Kjeldahl-methode. De Kjeldahl-methode bestaat uit de volgende stappen:

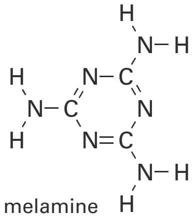
1 Alle stikstofatomen in het melkpoeder worden omgezet tot ammoniumionen.
2 Aan de ontstane oplossing wordt een overmaat kaliloog toegevoegd. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$
3 Door het mengsel te verwarmen komt de ammoniak vrij als gas. De ammoniak wordt vervolgens door een boorzuuroplossing geleid. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^-$
4 Het mengsel dat is ontstaan na het doorleiden van ammoniak, wordt met zoutzuur getitreerd. Hierbij treedt de volgende reactie op:
$H_2BO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_3BO_3 + H_2O$

Uit het titratieresultaat kan het massapercentage stikstof (N) worden berekend.

1p **14** Leg uit of de overmaat kaliloog in stap 2 nauwkeurig bekend moet zijn.

Henrike en Marjel bepalen het eiwitgehalte in een bepaald soort melkpoeder volgens de Kjeldahl-methode. Ze wegen 0,505 g melkpoeder af. Bij de titratie gebruiken ze zoutzuur met een concentratie van 0,102 M. Ze lezen een beginstand van 2,25 mL en een eindstand van 7,84 mL af.
Het massapercentage stikstof (N) in een monster kan worden omgerekend naar het massapercentage eiwit door te vermenigvuldigen met 6,38.

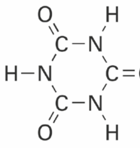
3p **15** Bereken het massapercentage eiwit in het melkpoeder.
Neem aan dat de molverhouding H_3O^+ en N 1 : 1 is.



melamine

Een nadeel van de Kjeldahl-methode is, dat alle stikstofatomen worden bepaald en de methode dus niet selectief is voor eiwitten. Hierdoor bleef het in China lang onopgemerkt dat men de stikstofrijke stof melamine aan melkpoeder toevoegde om het eiwitgehalte hoger te doen lijken. De structuurformule van melamine is hiernaast weergegeven. Een handelaar had melamine toegevoegd aan een partij melkpoeder, bestemd voor de bereiding van $5{,}0 \cdot 10^3$ L melk. Het gehalte stikstof in het poeder was hierdoor voldoende om $7{,}5 \cdot 10^3$ L melk te kunnen bereiden.

3p **16** Bereken de massa in g melamine die deze handelaar had toegevoegd. Melk bevat gemiddeld 3,3 gram eiwit per 100 mL melk.



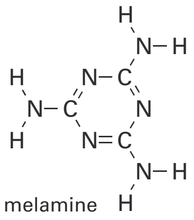
cyaanzuur

In 2007 kwam het schandaal aan het licht omdat veel baby's ziek werden. Ook huisdierenvoer bleek verontreinigd. In dit voer was behalve melamine ook cyanuurzuur aanwezig. De structuurformule van cyanuurzuur is hiernaast weergegeven. Het bleek dat deze stoffen in de nieren kristallen vormen die het nierweefsel aantasten.

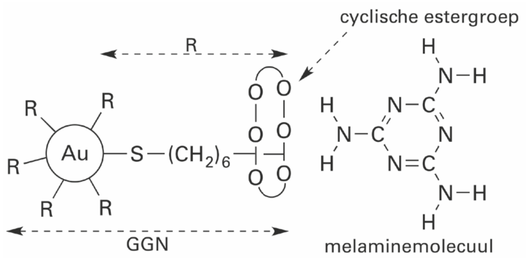
De vorming van deze kristallen wordt veroorzaakt doordat moleculen van beide stoffen waterstofbruggen vormen met elkaar, waardoor platte lagen worden gevormd. In de bijlage bij vraag 17 is een molecuul melamine weergegeven.

2p **17** Geef in de bijlage weer hoe een molecuul cyanuurzuur door middel van drie waterstofbruggen aan een molecuul melamine is gebonden. Geef elke waterstofbrug weer met een stippellijn.

bijlage bij vraag 17



Om melamine te detecteren in voeding is een methode ontwikkeld die gebruikmaakt van gefunctionaliseerde goud-nanodeeltjes (GGN's). In de onderstaande figuur is een GGN weergegeven. Aan het oppervlak van een goudnanodeeltje zijn enkele functionele groepen (R) gekoppeld. Elke R-groep eindigt met een cyclische ethergroep, bestaande uit zes ~O–CH_2–CH_2~ eenheden in een ring. De ethergroep is in de figuur vereenvoudigd weergegeven.
De ethergroep vormt waterstofbruggen met een NH_2 groep van een melamine-molecuul. De binding van de ethergroep met een NH_2 groep is zeer specifiek en is veel sterker dan de binding aan andere groepen of moleculen. Elke R-groep kan één molecuul melamine binden.



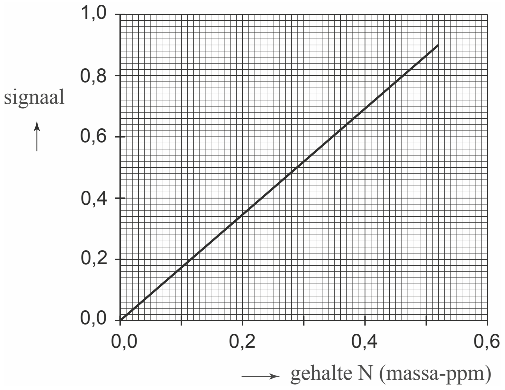
Als GGN's worden toegevoegd aan een mengsel waarin melamine aanwezig is, vormen zich netwerken waarin vele GGN's en moleculen melamine aan elkaar gebonden zijn met waterstofbruggen.

2p **18** Leg uit op microniveau dat deze netwerken ontstaan als in een mengsel melamine en GGN's aanwezig zijn.

In de netwerken van melamine en GGN's is de afstand tussen de verschillende GGN's klein. Door de kleine afstand ontstaat een interactie tussen de aanwezige deeltjes goud. Deze interactie veroorzaakt een specifieke kleur.
Als GGN's aan een eiwitoplossing worden toegevoegd, binden de GGN's aan de eiwitketens. Toch blijkt dan geen kleuring te ontstaan, waardoor de meting aan melamine in eiwitrijke mengsels dus niet wordt verstoord. De GGN's binden niet aan de aanwezige peptidegroepen in eiwitten.

2p **19** Leg uit dat GGN's wel binden aan eiwitten, maar dat er geen kleuring ontstaat wanneer GGN's aan een eiwitoplossing worden toegevoegd.

Het blijkt dat de kleur van het mengsel van GGN's en melamine afhankelijk is van het gehalte melamine, waardoor bepaling van het gehalte melamine mogelijk wordt.
De onderzoekers hebben een serie monsters bereid waarin uitsluitend melamine aanwezig was. Hiervan hebben ze met behulp van de GGN's de kleuring bepaald.
De resultaten van de metingen zijn in onderstaande figuur weergegeven. Het gehalte melamine in de monsters is hierbij uitgedrukt als gehalte N in massa-ppm.



De onderzoekers hebben vervolgens een monster melk onderzocht, dat was bereid met verontreinigd melkpoeder. Het gemeten signaal bedroeg 0,68.
De grenswaarde (TGG) van melamine voor baby's bedraagt 0,50 mg melamine per kg lichaamsgewicht.

4p **20** Bereken met behulp van bovenstaande figuur of de grenswaarde in dit geval wordt overschreden.

– Neem aan dat een baby van 5,0 kg gemiddeld 750 mL van deze melk drinkt per dag.
– De dichtheid van melk bedraagt $1{,}02 \cdot 10^3$ kg m^{-3}.

Ammoniak en energie uit afvalwater

Wereldwijd wordt jaarlijks ongeveer $1{,}0 \cdot 10^8$ ton ammoniak (NH_3) geproduceerd om stikstofrijke verbindingen te maken voor kunstmest. In fabrieken wordt hiervoor aardgas gebruikt als energiebron en als bron van waterstofatomen.
Het totaalproces kan worden gezien als een reactie van methaan met zuurstof, water en stikstof. Als reactieproducten ontstaan koolstofdioxide en ammoniak. In het proces wordt gemiddeld een mol methaan ingevoerd per mol N_2. Het water wordt als vloeistof in het proces ingevoerd.

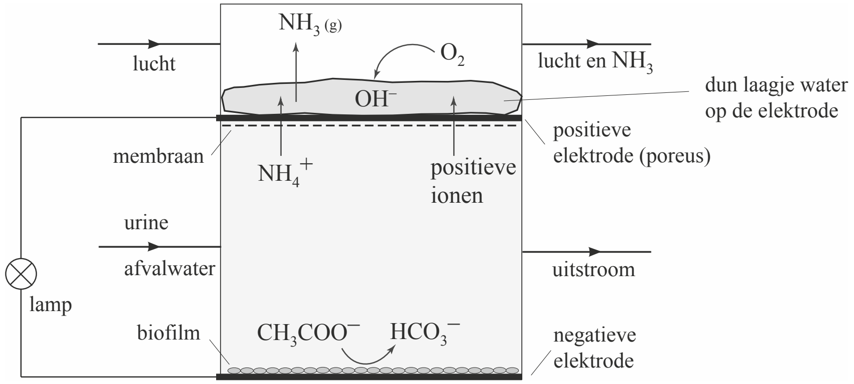
2p **21** Geef de reactievergelijking van deze productie van ammoniak.

3p **22** Bereken de reactiewarmte van het totaalproces in joule per mol ammoniak.

De kunstmest levert de stikstofverbindingen die noodzakelijk zijn voor een goede groei van gewassen.

1p **23** Noem twee soorten biologische macromoleculen waarvoor de opname van stikstofverbindingen essentieel is.

In een Nederlandse onderzoeksgroep is onderzocht of het mogelijk is om ammoniak uit urine te winnen met een brandstofcel. In verse urine is de meeste stikstof gebonden als ureum. Wanneer urine in afvalwater terechtkomt, wordt het ureum door micro-organismen gehydrolyseerd tot ammoniak en koolzuur (H_2CO_3). In het onderzoek is urine gemengd met afvalwater. Bij de gebruikte pH van het mengsel is het uit ureum gevormde ammoniak volledig omgezet tot NH_4^+.
In de onderstaande figuur is de gebruikte brandstofcel schematisch weergegeven.



De negatieve elektrode is bedekt met een dunne laag micro-organismen (biofilm) die organische verbindingen afbreken. De elektronen die hierbij vrijkomen gaan via een externe stroomkring naar de positieve elektrode. Aan de positieve elektrode verloopt de onderstaande halfreactie:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$$

In afvalwater zijn onder andere ethanoaationen aanwezig.

3p **24** Geef aan de hand van de figuur met de brandstofcel de vergelijking voor de halfreactie van ethanoaat aan de negatieve elektrode van de brandstofcel.

De positieve elektrode is poreus, zodat de in het afvalwater en de urine aanwezige positieve ionen erdoorheen kunnen bewegen.
Wanneer tijdens stroomlevering uitsluitend ionen zoals Na^+ en K^+ het membraan en de poreuze elektrode passeren, stijgt de pH in het waterlaagje op de positieve elektrode. Wanneer tijdens stroomlevering uitsluitend NH_4^+ en H^+ door het membraan gaan, blijft de pH in het waterlaagje op de positieve elektrode gelijk.

2p **25** Leg uit dat tijdens stroomlevering de pH in het waterlaagje bij de positieve elektrode gelijk blijft wanneer uitsluitend NH_4^+ en H^+ het membraan passeren.

Wanneer NH_4^+ door het membraan gaat, wordt dit in het waterlaagje omgezet tot NH_3. Op de positieve elektrode is slechts een dun laagje water aanwezig, zodat de gevormde ammoniak snel uit het water ontwijkt en door de luchtstroom wordt meegevoerd.

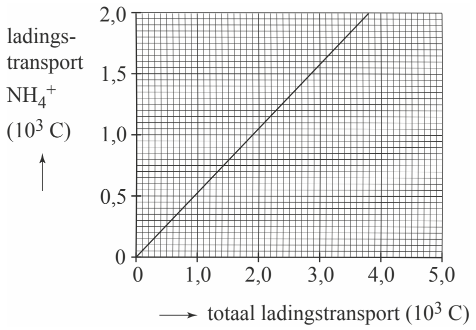
Om de zo gevormde ammoniak om te zetten tot een stof die in kunstmest kan worden verwerkt, wordt de uitgaande luchtstroom door een oplossing geleid. In veel soorten kunstmest is ammoniumnitraat verwerkt.

1p **26** Geef aan welke stof in water moet worden opgelost om op deze wijze een oplossing met ammoniumnitraat te verkrijgen.

De onderzoekers wilden bepalen welk deel van het ladingstransport door het membraan van de brandstofcel plaatsvond via NH_4^+.
Hiertoe bepaalden de onderzoekers hoeveel ammoniak was meegevoerd door de luchtstroom na een bepaalde tijd. Die tijdsduur varieerden ze.[1)]

2p **27** Beschrijf globaal hoe de onderzoekers de hoeveelheid ammoniak, meegevoerd door de luchtstroom, hebben bepaald.

In de onderstaande figuur is het resultaat van de metingen aan het ladingstransport door NH_4^+ weergegeven.



2p **28** Bereken met behulp van deze figuur de massa in g ammoniak die door het membraan is gepasseerd, wanneer het totale ladingstransport $3{,}0 \cdot 10^3$ C is. Een mol NH_4^+ heeft een lading van $9{,}65 \cdot 10^4$ C.

1) Hier hebben de auteurs gekozen voor een andere formulering dan bij het oorspronkelijke examen.

Hints bij examen 2019-I[1)]

1 Bereken eerst het aantal kg zuiver zwavelzuur in het reactiemengsel.

2 Maak eerst C kloppend, daarna O en H.

3 Het gaat om de sterkte van bindingen tussen moleculen.

4 Er zijn twee recirculatielussen in het blokschema aanwezig.

5 Grensstructuren verschillen alleen in verschoven (vrije en bindende) elektronenparen.

6 Sommige stoffen worden gebruikt, maar later weer afgesplitst. Welke hou je over?

7 Gebruik de formule voor de atoomeconomie uit Binas 37H.

8 Naast het (hernieuwbare) afvalhout moeten ook de andere stoffen en de reactieomstandigheden duurzaam zijn.

9 Kijk rechts van de pijl bij module 6 welke nieuwe peptidebinding is gevormd.

10 Gebruik Binas 67H1.

11 Er staat maar één aminozuur in Binas 67H1 met zoveel N atomen in de R-groep.

12 Zuurstofatomen zijn nucleofiel.

13 Reken de effectiviteitsverhouding in g om naar mol.

15 Het berekende aantal mmol H_3O^+ blijkt, via een paar stappen, overeen te komen met het aantal mmol N in het melkpoeder.

16 Bereken eerst hoeveel g N er in $5{,}0 \cdot 10^3$ L melk zit. Hoeveel g N moet er dan bij voor $7{,}5 \cdot 10^3$ L melk?

17 Welke waterstofatomen zijn in staat tot H bruggen?

18 Netwerken ontstaan als een polymeer in meer dan twee richtingen kan groeien.

19 GGN's reageren alleen met vrije NH_2 groepen.

20 Bereken hoeveel gram melk de baby drinkt. Met behulp van het gehalte N (uit de figuur) bepaal je het aantal g N in de gedronken melk dat afkomstig is van melamine.

21 Begin met het kloppend maken van N.

22 Maak gebruik van Binas 57A en 57B.

24 Bij de verandering van de koolstofbevattende ionen (zie de figuur) lijk je H over te houden en O tekort te komen. Met welke deeltjes wordt het toch kloppend?

25 Als er bij de positieve elektrode per 4 elektronen 4 OH^- ionen ontstaan (zie de opgave), wat ontstaat er dan tegelijkertijd bij de negatieve elektrode?

27 Beschrijf een experiment om hoeveelheden NH_3 te bepalen.

28 Bereken uit het afgelezen ladingstransport door NH_4^+ hoeveel mol NH_4^+ het membraan is gepasseerd.

1) De 1-puntsvragen (hier 14, 23 en 26) krijgen geen hint.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij examen 2019-I

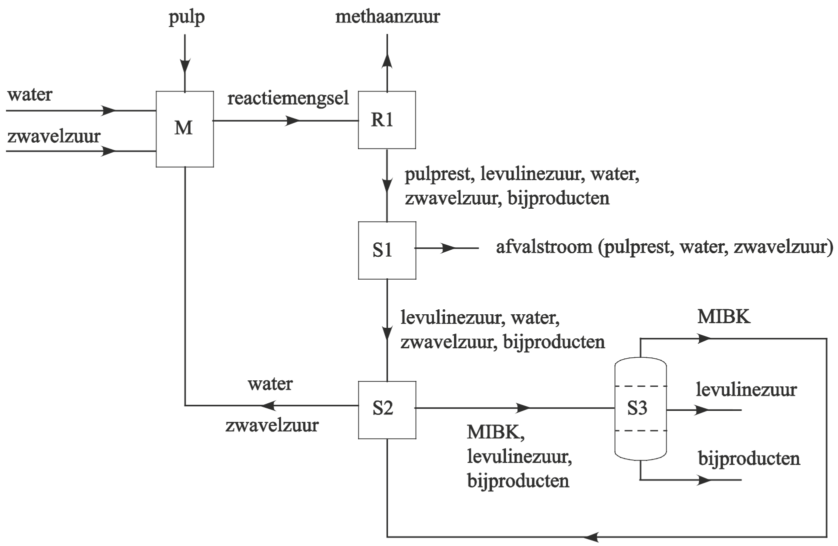
Afvalhout als grondstof

2p **1** 3,0 massa% zwavelzuur in 200 kg reactiemengsel betekent $\frac{3{,}0}{100} \cdot 200$ kg = 6,00 kg zwavelzuur. [1p] Hiervoor moet $\frac{100}{98{,}0} \cdot 6{,}00$ = 6,12 kg zwavelzuur van 98,0 massa% worden toegevoegd, overeenkomend met $\frac{6{,}12 \text{ kg}}{1{,}832 \text{ kg L}^{-1}}$ = 3,3 L geconcentreerd zwavelzuur (2 significante cijfers). [1p]

3p **2** $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 2\ C_5H_8O_3 + 2\ HCOOH + H_2O$
Maak eerst C kloppend, daarna O of H.
juiste beginstof [1p], juiste producten [1p], juiste coëfficiënten [1p]

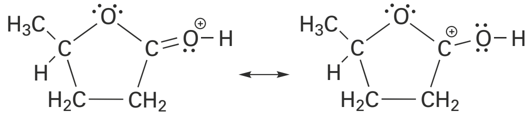
3p **3** MIBK-moleculen bevatten alleen een ketongroep en zijn daardoor slechts door zwakke vanderwaalsbindingen met elkaar verbonden. [1p] De moleculen van levulinezuur bevatten een zuurgroep waardoor onderling (sterke) waterstofbruggen gevormd kunnen worden. [1p] Levulinezuur zal daardoor moeilijker verdampen. MIBK heeft dus een lager kookpunt. [1p]
Levulinezuur kan niet alleen H bruggen vormen, maar de moleculen hiervan zijn ook zwaarder dan die van MIBK.

4p **4** *Een juist aangevuld blokschema ziet er bijvoorbeeld als volgt uit:*



juiste stofstroom van methaan [1p], juiste stofstromen van zwavelzuur en water [1p], juiste stofstromen van MIBK, levulinezuur en bijproducten [1p], stofstromen uit S3 in juiste volgorde van kookpunten [1p]

2p **5**



X Y

Voor de niet-bindende elektronenparen mag je zowel dubbele punten als streepjes gebruiken.

©ThiemeMeulenhoff

3p **6** $C_5H_8O_3$ + 3 H_2 + NH_3 + CO → $C_6H_{11}NO$ + 3 H_2O
Maak als laatste de H atomen kloppend. Er wordt meer H_2 gebruikt dan je uit de figuur in de opgave kunt afleiden.
juiste beginstoffen [1p], juiste producten [1p], juiste coëfficiënten [1p]

2p **7** De massa van 1 mol $C_6H_{11}ON$ = 6 · 12,01 + 11 · 1,008 + 16,00 + 14,01 = 113,16 g (Binas 99); de massa van 3 mol H_2O = 3 · 18,015 g = 54,045 (Binas 98). [1p]

$$\text{atoomeconomie} = \frac{\text{massa van gewenst product}}{\text{totale massa van de beginstoffen}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{\text{massa van gewenst product}}{\text{totale massa van alle producten}} \cdot 100\% = \frac{113{,}16}{113{,}16 + 54{,}045} \cdot 100\% = 67{,}677\%$$ [1p]

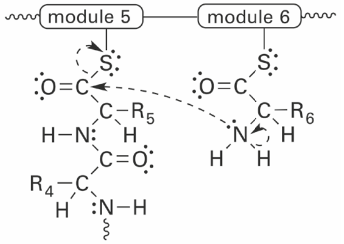
De atoomeconomie is een theoretische waarde gebaseerd op de reactievergelijking. Daarom is de significantie in vijf cijfers hier niet van belang.

2p **8** *Mogelijke argumenten:*
- Bij punt 7: Er wordt gebruik gemaakt van grondstoffen die niet hernieuwbaar zijn, te weten zwavelzuur, koolstofmono-oxide, waterstof.
- Bij punt 8: Er vinden veel reactiestappen plaats (wat meestal ten koste gaat van het rendement).
- Bij punt 12: Koolstofmono-oxide (CO) is zeer giftig, waterstof is explosief, zwavelzuur is een gevaarlijke (bijtende) stof, methanol is brandbaar.

Noem in totaal twee argumenten, maar behorend bij verschillende punten.

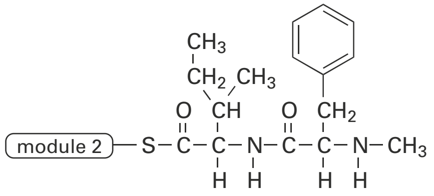
Teixobactine

2p **9**



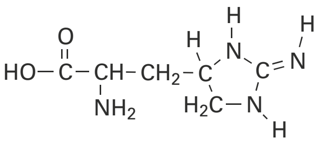
alle niet-bindende elektronenparen juist [1p], alle pijlen juist [1p]

3p **10**



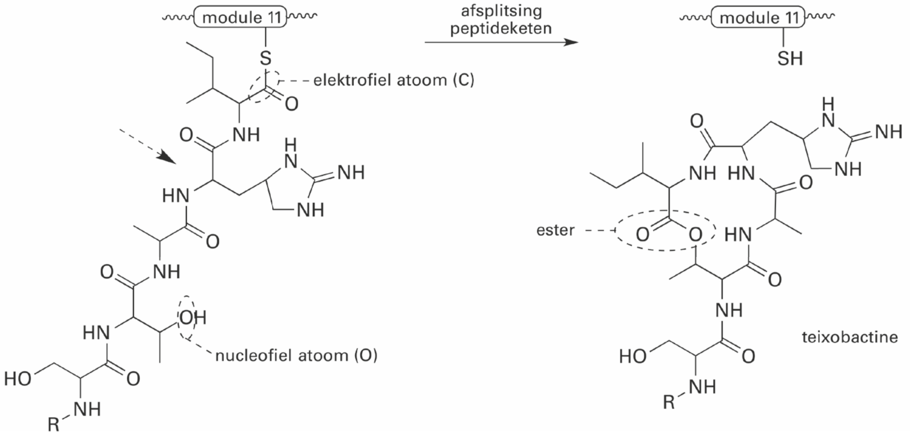
de restgroepen juist [1p], de volgorde van de aminozuureenheden en de peptidegroep juist [1p], de rest van structuurformule juist [1p]

3p **11**



De stof enduracididine is ontstaan uit het aminozuur arginine.
afgeleid van arginine [1p], carbonzuurgroep en aminogroep juist [1p], rest van structuurformule juist [1p]

3p **12**



juiste estergroep omcirkeld [1p], juiste O atoom benoemd als nucleofiel [1p], juiste C atoom benoemd als elektrofiel [1p]

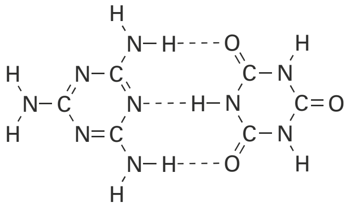
2p **13** De effectiviteitsverhouding tussen teixobactine en vancomycine in (m)g is 0,20 : 2,75.
De effectiviteitsverhouding tussen teixobactine en vancomycine in mol is dus
$\frac{0{,}20}{1{,}24 \cdot 10^3} : \frac{2{,}75}{1{,}45 \cdot 10^3} = 0{,}161 \cdot 10^{-3} : 1{,}90 \cdot 10^{-3} = 1{,}0 : 12$ (2 significante cijfers) [1p]
Er zijn dus twaalf moleculen vancomycine nodig om even effectief te zijn als één molecuul teixobactine. [1p]

Melamine detecteren in voeding

1p **14** De overmaat kaliloog hoeft niet bekend te zijn, want er kan nooit meer mol ammoniak ontstaan dan het aantal mol NH_4^+ dat in de oplossing aanwezig is.

3p **15** Voor de titratie is gebruikt: 0,102 mmol mL^{-1} · (7,84 – 2,25) mL = 0,5702 mmol H_3O^+. [1p]
In reactie 4 heeft dus 0,5702 mmol $H_2BO_3^-$ gereageerd, met behulp van 0,5702 mmol NH_3 (reactie 3), afkomstig van 0,5702 mmol NH_4^+ (reactie 2).
Stap 1 (in opgave) laat zien dat in de 0,505 g melkpoeder ook 0,5702 mmol N aanwezig was met een massa van 0,5702 mmol · 14,01 mg $mmol^{-1}$ = 7,989 mg = $7{,}989 \cdot 10^{-3}$ g. [1p]
Het massapercentage N is dan $\frac{7{,}989 \cdot 10^{-3}\text{ g}}{0{,}505\text{ g}} \cdot 100\% = 1{,}582\%$ ⇒ het eiwitpercentage van het melkpoeder bedraagt 6,38 · 1,582% = 10,1% (3 significante cijfers). [1p]

3p **16** *Een voorbeeld van een juist antwoord:*
Als in 100 mL melk 3,3 g eiwit zit, bevat $5{,}0 \cdot 10^3$ L melk $\frac{5{,}0 \cdot 10^3\text{ L}}{0{,}100\text{ L}} \cdot 3{,}3\text{ g} = 1{,}65 \cdot 10^5$ g eiwit. Dit komt overeen met $\frac{1{,}65 \cdot 10^5\text{ g}}{6{,}38} = 2{,}59 \cdot 10^4$ g N (zie de opgave).
De handelaar heeft de $5{,}0 \cdot 10^3$ L verdund tot $7{,}5 \cdot 10^3$ L 'melk'. De toegevoegde vloeistof ($2{,}5 \cdot 10^3$ L) moet hetzelfde massapercentage aan N krijgen als de oorspronkelijke melk, dus de helft van $2{,}59 \cdot 10^4$ g N (zie boven). [1p]
De handelaar voegt dus $1{,}30 \cdot 10^4$ g N aan de melk toe in de vorm van melamine.
Dit komt overeen met $\frac{1{,}30 \cdot 10^4\text{ g}}{14{,}01\text{ g mol}^{-1}} = 9{,}28 \cdot 10^2$ mol N. [1p]
In een molecuul melamine ($C_3H_6N_6$) komen 6 N atomen voor.
Er wordt dus $\frac{9{,}28 \cdot 10^2\text{ mol}}{6} = 1{,}55 \cdot 10^2$ mol melamine toegevoegd.
1 mol $C_3H_6N_6$ heeft een massa van 3 · 12,01 + 6 · 1,008 + 6 · 14,01 = 126,14 g
⇒ $1{,}55 \cdot 10^2$ mol melamine heeft een massa van $1{,}55 \cdot 10^2$ mol · 126,14 g mol^{-1} = $2{,}0 \cdot 10^4$ g (2 significante cijfers). [1p]

2p **17** 

De waterstofbruggen worden gevormd met de vrije elektronen van O (rechts) en N (links).
cyanuurzuur en één H brug juist weergegeven [1p], de twee andere H bruggen juist [1p]

2p **18** Doordat een melaminemolecuul meerdere aminogroepen bevat, kan het ook aan een R-groep van een ander gouddeeltje binden. [1p] Bovendien bindt elk GGN, doordat het meerdere R-groepen draagt, met meerdere melaminegroepen. [1p]
Bij een overmaat aan GGN's kan dit koppelen doorgaan tot alle melaminemoleculen in een netwerk zijn gebonden.

2p **19** Een beperkt aantal aminozuren bezit twee aminogroepen (zie Binas 67H1), waarvan er slechts één dient voor de vorming van een peptidebinding. Eiwitten bezitten dus nog enkele vrije aminogroepen (in de restgroep) die met GGN's kunnen binden. [1p] Omdat die vrije aminogroepen verder van elkaar liggen dan bij melamine, ontstaat er geen kleuring. [1p]

4p **20** De dichtheid van melk is $1{,}02 \cdot 10^3$ kg m^{-3} = $1{,}02 \cdot 10^3$ g L^{-1}. Een baby van 5,0 kg drinkt 750 mL = 0,750 L melk met een massa van 0,750 L · $1{,}02 \cdot 10^3$ g L^{-1} = $7{,}65 \cdot 10^2$ g. [1p]
Het gemeten signaal van 0,68 wijst op een gehalte N van 0,39 massa-ppm (zie figuur). [1p]
$7{,}65 \cdot 10^2$ g melk bevat dus $0{,}39 \cdot 10^{-6} \cdot 7{,}65 \cdot 10^2$ g = $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ g N.
De massa van 1 mol N is 14,01 g (Binas 99) $\Rightarrow$ $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ g N komt overeen met
$\frac{3{,}0 \cdot 10^{-4}\text{ g}}{14{,}01\text{ g mol}^{-1}} = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol. Die stikstof is geheel van melamine ($C_3H_6N_6$) afkomstig.
Het aantal mol melamine in de melk is dus $\frac{2{,}1 \cdot 10^{-5}\text{ mol}}{6} = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol. [1p]

De massa van 1 mol melamine is 126,14 g (zie antwoord 16).
De baby van 5,0 kg krijgt dus per dag $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol · 126,14 g mol^{-1} = $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ g = 0,44 mg
melamine binnen. Per kg is dat $\frac{0{,}44\text{ mg}}{5{,}0} = 0{,}088$ mg.

Daarmee is de grenswaarde van 0,50 mg kg^{-1} nog lang niet overschreden. [1p]
Met afgelezen waarden van 0,38 of 0,40 massa-ppm en een andere manier van afronden kun je enigszins afwijkende waarden vinden, maar de conclusie is dezelfde.

Ammoniak en energie uit afvalwater

2p **21** $2\ CH_4(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 2\ N_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ NH_3(g)$
Begin met het kloppend maken van N. Dan zijn alle andere atoomsoorten ook kloppend, met coëfficiënt 'een half' voor O_2. Je verdubbelt dan alle coëfficiënten.
Ook toegestaan: $9\ CH_4 + 6\ O_2 + 6\ H_2O + 8\ N_2 \rightarrow 9\ CO_2 + 16\ NH_3$
Toestandsaanduidingen zijn niet verplicht.
alle formules juist [1p], juiste coëfficiënten [1p]

3p **22** Volgens de reactievergelijking in uitwerking 21 geldt: reactiewarmte ΔE =
= vormingswarmte van 2 mol CO_2 + vormingswarmte van 4 mol NH_3 –
vormingswarmte van 2 mol CH_4 – vormingswarmte van 2 mol $H_2O(l)$ [1p]
= $2 \cdot -3{,}935 \cdot 10^5$ J + $4 \cdot -0{,}459 \cdot 10^5$ J – $2 \cdot -0{,}75 \cdot 10^5$ J – $2 \cdot -2{,}86 \cdot 10^5$ J =
= $-9{,}706 \cdot 10^5$ J + $7{,}22 \cdot 10^5$ J = $-2{,}49 \cdot 10^5$ J per 4 mol ammoniak (Binas 57A/B) [1p]

Per mol ammoniak geldt: $\Delta E = \frac{-2{,}49 \cdot 10^5\text{ J}}{4} = -0{,}62 \cdot 10^5$ J (2 significante cijfers) [1p]

De vormingswarmten van niet-ontleedbare stoffen zijn per definitie gelijk aan 0.

1p **23** Stikstofverbindingen zijn nodig voor de vorming van eiwitten, DNA en RNA.
Noem twee van deze moleculen. Macromoleculen zijn grote moleculen (polymeren). Daarom is 'aminozuren' geen goed antwoord.

3p **24** $CH_3COO^- + 4\ H_2O \rightarrow 2\ HCO_3^- + 9\ H^+ + 8\ e^-$
links CH_3COO^- en rechts HCO_3^-, C balans juist [1p], links H_2O en O balans juist [1p], rechts van pijl H^+ en e^-, H balans en ladingsbalans juist [1p]

2p **25** Als er 8 elektronen worden overgedragen, ontstaan er ook 8 OH^- ionen bij de positieve elektrode (zie de opgave). [1p] Door transport door het membraan van een voldoende aantal H^+ ionen (die tegelijk bij de negatieve elektrode ontstaan) en NH_4^+ ionen worden de OH^- ionen geneutraliseerd en blijft de pH bij de positieve elektrode dus onveranderd. [1p]

1p **26** salpeterzuur *of* HNO_3

2p **27** *Voorbeelden van juiste antwoorden:*
- De onderzoekers leidden gedurende een bepaalde tijd de lucht met NH_3 in water en volgden daarbij met een pH-meter de verandering van de pH. Hieruit konden ze (op elk moment) de gevormde hoeveelheid ammoniak berekenen.
- De onderzoekers leidden gedurende (verschillende) bepaalde tijden de lucht met NH_3 in een bekende zure oplossing. Daarna hebben ze met behulp van titratie met een geschikte oplossing bepaald hoeveel van het zuur door NH_3 was weggenomen.
- De onderzoekers sloten gedurende (verschillende) korte tijden de luchtstroom met NH_3 aan op een gasmeetspuit. Daarna hebben zij een bekende hoeveelheid (zuur) water opgezogen en geschud. De afname van het gasvolume was een maat voor de hoeveelheid ammoniak in de lucht.
- De onderzoekers lieten gedurende (verschillende) bepaalde tijden de lucht met NH_3 door een sterk gekoelde ruimte lopen, waardoor de ammoniak condenseerde. Vervolgens bepaalden ze de massa van de gecondenseerde NH_3.

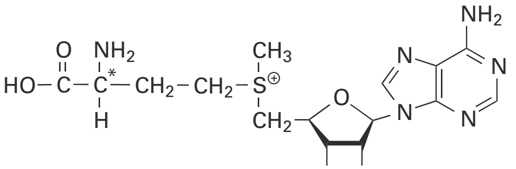
Het zo bepaalde aantal mol NH_3 is gelijk aan het aantal mol pluslading in de getransporteerde ammoniumionen. Die wordt in de figuur afgezet tegen de totale hoeveelheid getransporteerde lading tijdens de meettijd (ampère × seconden).

2p **28** Bij een totaal ladingstransport van $3{,}0 \cdot 10^3$ C lees je in de figuur af dat het ladingstransport door NH_4^+ $1{,}65 \cdot 10^3$ C bedraagt. 1 mol NH_4^+ heeft een lading van $9{,}65 \cdot 10^4$ C,
dus $1{,}65 \cdot 10^3$ C wordt geleverd door: $\frac{1{,}65 \cdot 10^3\text{ C}}{9{,}65 \cdot 10^4\text{ C mol}^{-1}} = 1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol NH_4^+. [1p]
De $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol NH_4^+ die het membraan passeert, levert $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol NH_3.
1 mol NH_3 heeft een massa van 17,031 g (Binas 98), dus $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol NH_3 heeft een massa van $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mol · 17,031 g mol^{-1} = 0,29 g (2 significante cijfers). [1p]
De afgelezen waarde mag liggen tussen $1{,}6 \cdot 10^3$ C en $1{,}7 \cdot 10^3$ C.
Meer dan de helft van het ladingstransport is in dit experiment dus afkomstig van de ammoniumionen (zie ook de helling van de rechte lijn in de figuur).

Examen 2019-II

Lang houdbare appels

Een rijpe appel produceert etheen. In de bijlage bij vraag 5 op de volgende bladzijde staat de biosynthese van etheen in appels schematisch weergegeven in een reactieschema. In reactie I van het reactieschema wordt onder invloed van het enzym SAM-synthetase het deeltje SAM gevormd uit onder andere ATP en het aminozuur methionine.



Het methionine heeft maar één stereo-isomeer. Bij de vorming van SAM verandert de ruimtelijke bouw rondom het C* atoom van methionine niet. Toch kunnen in reactie I twee stereo-isomeren van SAM worden gevormd. Dit wordt veroorzaakt doordat de groepen rondom het S atoom in SAM, net als bij een koolstofatoom, op twee verschillende manieren kunnen zijn gerangschikt.

2p **1** Leg uit dat van SAM twee stereo-isomeren bestaan.
- Geef in je antwoord de lewisstructuur van SAM.
- Gebruik hierbij de aanduiding R1 enzovoort als notatie voor de atoomgroepen rondom het S atoom.

Uit onderzoek blijkt dat slechts een van beide stereo-isomeren van SAM wordt gevormd door SAM-synthetase.

1p **2** Leg uit waarom slechts een van beide stereo-isomeren van SAM wordt gevormd door SAM-synthetase.

In reactie II van het reactieschema wordt SAM onder invloed van het enzym ACC-synthase omgezet. De biosynthese van dit enzym verloopt in twee stappen. Op basis van de DNA-code wordt eerst een aminozuurketen gevormd van 473 aminozuren. Vervolgens wordt de aminozuurketen op twee plaatsen gehydrolyseerd, waardoor de ACC-synthase nog 421 aminozuren bevat. Een van de beide plaatsen waar hydrolyse optreedt, is tussen de aminozuren Gly–430 en Glu–431.

3p **3** Geef de hydrolyse van het gedeelte ~Gly – Glu~ in een reactievergelijking weer. Gebruik structuurformules.

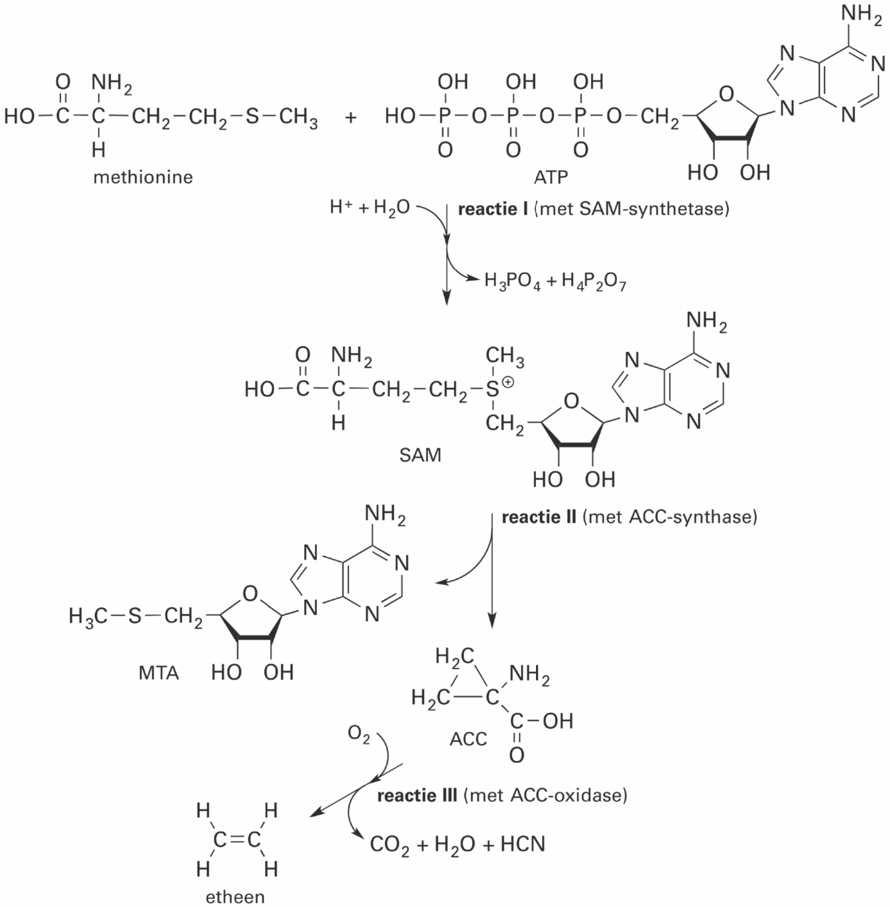
Het in reactie II gevormde ACC ($C_4H_7NO_2$) wordt in reactie III onder invloed van het enzym ACC-oxidase omgezet tot onder andere etheen. Uit één molecuul ACC wordt hierbij één molecuul etheen gevormd.

2p **4** Geef de vergelijking van reactie III in molecuulformules. Gebruik informatie uit het reactieschema.

Uit het reactieschema is af te leiden dat de atomen in etheen, via SAM en ACC, uiteindelijk van methionine afkomstig zijn.

2p **5** Omcirkel in de bijlage in de structuurformules van methionine, SAM en ACC de atomen die uiteindelijk in etheen terechtkomen.

bijlage bij vraag 5



Het etheen komt vrij uit de appel en bevordert de rijping van andere appels.
Om appels lang houdbaar te maken, moet de vorming van etheen worden geremd.
De biosynthese van etheen kan worden geremd met het gas 1-methylcyclopropeen (MCP).
Het effect van MCP op de activiteit van de enzymen ACC-synthase en ACC-oxidase is onderzocht. Hiertoe werden appels direct na de pluk in drie groepen verdeeld en 20 uur lang onder verschillende omstandigheden bewaard:
- groep 1: in gewone lucht
- groep 2: in lucht met MCP
- groep 3: in lucht met MCP en etheen

Hierbij was $[MCP]_{groep2} = [MCP]_{groep3} = [etheen]_{groep3}$.
Direct na de pluk en na afloop van de bewaarperiode werd de activiteit van de beide enzymen gemeten. Ook werd het gehalte ACC in de appels bepaald. In de tabel hieronder zijn de resultaten van deze metingen weergegeven.

groep		activiteit ACC-synthase (nmol ACC per mg enzym per uur)	activiteit ACC-oxidase (nL etheen per mg enzym per uur)	gehalte ACC (nmol ACC per g appel)
	direct na pluk	1,0	40	2,1
1	gewone lucht	2,6	128	3,8
2	lucht met MCP	1,2	56	4,3
3	lucht met MCP en etheen	1,8	72	4,1

Uit deze resultaten is af te leiden dat de activiteit van beide enzymen door MCP wordt geremd.

2p **6** Leg uit aan de hand van gegevens uit de tabel van welk enzym de activiteit meer wordt geremd door MCP: van ACC-synthase of van ACC-oxidase.

Zonnepanelen voor ethanol

Er is tegenwoordig veel vraag naar duurzame energiebronnen zoals bio-ethanol.
Bio-ethanol wordt veel geproduceerd uit zetmeel van bijvoorbeeld aardappelen of mais.
De omzettingen die optreden bij de vorming van zetmeel in planten en de productie van bio-ethanol uit het zetmeel zijn in de onderstaande figuur vereenvoudigd weergegeven.

De gemiddelde opbrengst per hectare bedraagt in Nederland $4{,}5 \cdot 10^4$ kg aardappelen per jaar. Aardappelen bevatten gemiddeld 19 massa% zetmeel. Het zetmeel wordt in bioreactoren gehydrolyseerd tot glucose. De glucose wordt door vergisting omgezet tot koolstofdioxide en ethanol. Hierbij ontstaat twee mol ethanol per mol glucose.

4p **7** Bereken het volume in L ethanol dat maximaal per jaar kan worden geproduceerd per hectare aardappelen (T = 293 K).
Neem aan dat zetmeel geheel uit amylose bestaat.

Om te kunnen berekenen wat de minimale hoeveelheid energie is die nodig is om ethanol te produceren uit CO_2, wordt zetmeel weggelaten uit bovenstaande omzettingen. De resterende processen kunnen dan worden weergegeven met de volgende reactievergelijkingen:

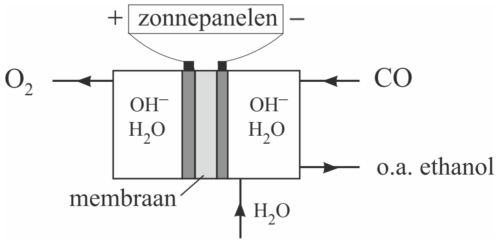
$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$ fotosynthese
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2$ vergisting

2p **8** Geef de totaalvergelijking voor deze vorming van ethanol uit CO_2 en H_2O.

2p **9** Bereken de reactiewarmte in joule per mol ethanol van deze vorming van ethanol (T = 298 K, $p = p_0$). Neem aan dat water en ethanol in vloeibare vorm voorkomen.

In het wetenschappelijk tijdschrift Nature is een artikel gepubliceerd over het gebruik van elektrische energie om ethanol te produceren uit CO_2.
Dit zou een alternatief kunnen zijn voor de genoemde productie van bio-ethanol.

Het elektrochemische proces bestaat uit twee stappen. In de eerste stap wordt CO_2 omgezet tot CO. In de tweede stap wordt CO door elektrolyse omgezet tot ethanol.
De elektrolyse-opstelling die wordt gebruikt, is in de onderstaande figuur vereenvoudigd weergegeven. In beide halfcellen zijn OH^- ionen en water aanwezig.
Alleen OH^- ionen en watermoleculen kunnen door het membraan tussen beide halfcellen bewegen.



In de rechter halfcel worden acht elektronen opgenomen per molecuul ethanol dat wordt gevormd.

3p **10** Geef de vergelijking van de halfreactie van de vorming van ethanol in de rechter halfcel.

2p **11** Geef de vergelijking van de halfreactie die plaatsvindt in de linker halfcel en geef de totaalvergelijking.

Aan de negatieve elektrode worden behalve ethanol enkele bijproducten gevormd.
Hierdoor is het rendement van de productie van ethanol nog laag. De twee belangrijkste bijproducten zijn ethanoaat en waterstof.
De vergelijkingen van de halfreacties waarbij ethanoaat en waterstof worden gevormd, zijn hieronder weergegeven.

$2\ CO + 3\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow CH_3COO^- + 3\ OH^-$
$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$

De onderzoekers vonden dat onder optimale omstandigheden 43% van de toegevoerde elektronen werd gebruikt voor de productie van ethanol en 13% voor de productie van ethanoaat. De rest werd gebruikt voor de productie van waterstof.
Zowel ethanol als waterstof werd vervolgens gebruikt als brandstof.

3p **12** Bereken de molverhouding waarin ethanoaat, ethanol en waterstof worden geproduceerd. Noteer je antwoord als volgt:
ethanoaat : ethanol : waterstof = 1,0 : … : …

2p **13** Laat met een berekening zien bij welke verbranding de meeste energie vrijkomt: bij de verbranding van de waterstof die bij de elektrolyse is geproduceerd of bij de verbranding van de geproduceerde ethanol.
– Het water dat wordt gevormd bij de verbrandingen, komt vrij als vloeistof.
– Gebruik Binas-tabellen 56 en/of 57 of ScienceData-tabellen 8.7a en/of 9.2a.

Diesel uit houtafval

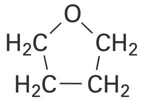
Bij de verwerking van hout tot bijvoorbeeld papier komt veel afvalwater vrij. In een onderzoek is gekeken of het mogelijk is om op industriële schaal dieselachtige koolwaterstoffen te produceren op basis van dit afvalwater. Afvalwater van de papierindustrie bevat een hoog gehalte xylose-oligomeren. Een xylose-oligomeer is een sacharide met de formule H–$(C_5H_8O_4)_n$–OH met $3 \leq n \leq 20$.
Xylose ($C_5H_{10}O_5$) kan worden voorgesteld als een eenheid (α)D-glucose, waarbij de CH_2-OH groep op C atoom nummer 5 is vervangen door een H atoom.
In een xylose-oligomeer zijn de xylose-eenheden aan elkaar verbonden door middel van de OH groepen aan de C atomen met nummers 1 en 4.

3p **14** Geef een gedeelte uit het midden van een xylose-oligomeer in structuurformule weer. Dit gedeelte moet zijn ontstaan uit twee eenheden xylose.
– Gebruik de notatie die ook in het informatieboek wordt gehanteerd.
– Gebruik Binas-tabel 67F1 of ScienceData-tabel 13.1d.

De onderzoekers hebben op basis van het onderzoek een productieproces ontworpen. In de bijlage bij vraag 19 is het vereenvoudigde blokschema voor dit proces onvolledig weergegeven. Het proces start met de volledige hydrolyse van de xylose-oligomeren tot xylose. Hiertoe worden in reactor 1 (R1) zoutzuur en een oplossing van xylose-oligomeren geleid. Beide oplossingen worden zo gedoseerd, dat aan het begin van de reacties het gehalte xylose-oligomeren 2,1 massa% is. Er is dan 3,1 mol HCl aanwezig per mol xylose-eenheden.

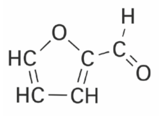
4p **15** Bereken de pH van het reactiemengsel in reactor 1 (T = 298 K).
– De dichtheid van het reactiemengsel is $1{,}08 \cdot 10^3$ g L^{-1}.
– De molaire massa van een xylose-eenheid is 132 g mol^{-1}.
– Neem hier aan dat nog geen xylose is ontstaan.

Aan het mengsel wordt tevens THF toegevoegd.
De structuurformule van THF is hiernaast weergegeven.
Omdat de oplosbaarheid van THF in water laag is, ontstaan in R1 twee vloeistoflagen.

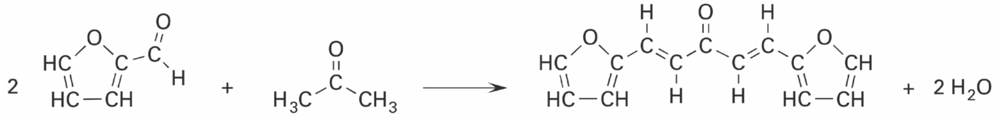

THF

3p **16** Voer de volgende opdrachten uit:
– Leg uit op microniveau waardoor THF oplosbaar is in water.
– Leg uit dat deze oplosbaarheid laag is.

In R1 verloopt ook de omzetting van xylose tot furfural en bijproducten. De structuurformule van furfural is hiernaast weergegeven.
In R1 ontstaat 1 mol furfural uit 1 mol xylose. Het gevormde furfural lost op in de THF-laag, waardoor volgreacties van furfural met water worden beperkt.


furfural

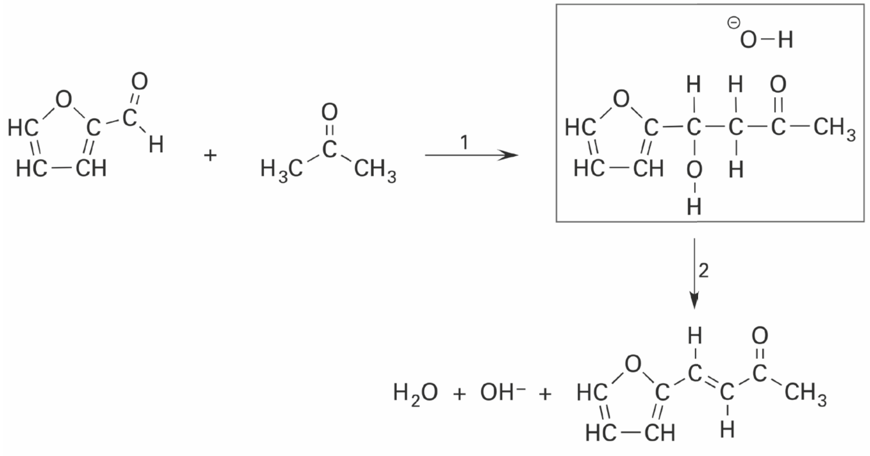
Na afloop van de reacties wordt natriumchloride toegevoegd aan het reactiemengsel. Hierdoor wordt THF volledig onoplosbaar in water en kan in scheidingsruimte 1 (S1) de THF-laag volledig worden gescheiden van de waterlaag. De waterlaag met daarin zoutzuur, natriumchloride en bijproducten wordt opgeslagen.
De THF-laag met daarin alleen furfural wordt doorgevoerd naar reactor 2 (R2). In R2 wordt aan het mengsel dat afkomstig is uit S1 één mol propanon per twee mol furfural toegevoegd en een overmaat natronloog.
In R2 worden furfural en propanon volledig omgezet tot stof A. De vergelijking voor deze omzetting is hieronder weergegeven.


furfural propanon stof A

De vorming van stof A verloopt via een aantal tussenstappen. Twee stappen uit het reactiemechanisme zijn in de bijlage bij vraag 17 weergegeven. In stap 2 wordt stof B gevormd.
Hierbij neemt een OH^- ion eerst een H^+ ion op van het organische deeltje dat in het kader is weergegeven. Het OH^- ion treedt in stap 2 op als katalysator.

2p **17** Voer de volgende opdrachten uit:
– Geef in de bijlage in het kader alle niet-bindende elektronenparen weer.
– Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens stap 2.

bijlage bij vraag 17


stof B

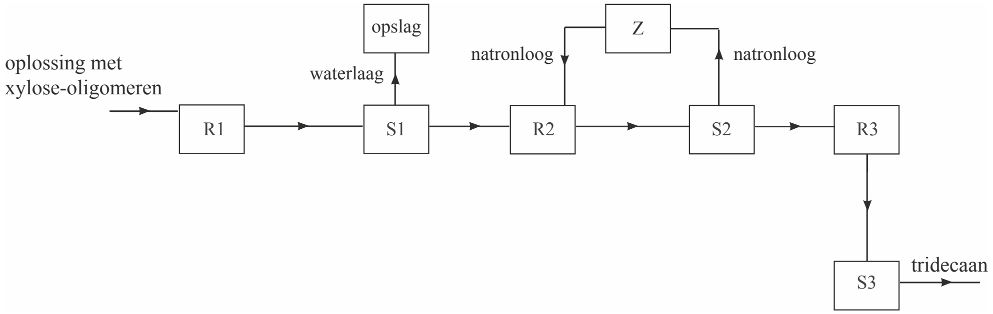
In scheidingsruimte 2 (S2) wordt de THF-laag met daarin uitsluitend stof A volledig afgescheiden van de vloeistoflaag met daarin het natronloog.
Omdat het natronloog geen organische stoffen bevat, kan het worden hergebruikt in het proces. Om de reactie in R2 telkens onder gelijke omstandigheden te laten verlopen, moet het natronloog in een ruimte Z worden bewerkt voordat het wordt teruggevoerd in R2.

2p **18** Leg uit welke bewerking in ruimte Z wordt uitgevoerd zodat het natronloog uit S2 geschikt is voor hergebruik.

Het mengsel van THF en stof A wordt doorgevoerd naar reactor 3 (R3). In R3 reageert stof A volledig met waterstof tot tridecaan ($C_{13}H_{28}$) en water. Het ontstane tridecaan is onvertakt.
Het mengsel afkomstig uit R3 wordt ten slotte in scheidingsruimte 3 (S3) gescheiden in drie stromen: tridecaan, water en THF.
Het tridecaan kan worden gebruikt als toevoeging aan diesel of een andere brandstof.

4p **19** Maak het blokschema in de bijlage compleet.
- Noteer ontbrekende pijlen en stoffen bij de pijlen. Houd daarbij rekening met hergebruik van stoffen.
- Wanneer bij een stofstroom al stofnamen zijn vermeld, hoeft niets te worden aangegeven.

bijlage bij vraag 19

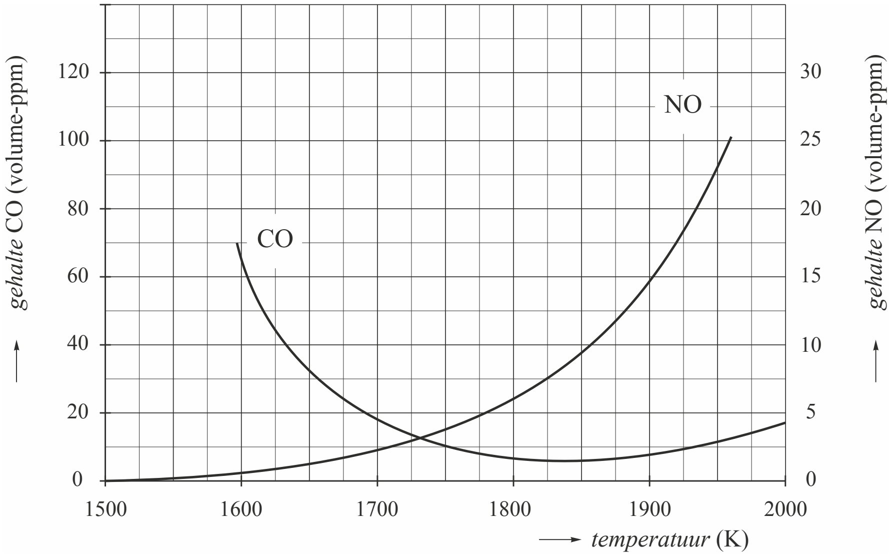


3p **20** Geef de totaalvergelijking voor de vorming van tridecaan uit xylose.
Gebruik molecuulformules.

2p **21** Bereken de atoomeconomie van deze vorming van tridecaan uit xylose.

Stikstofmono-oxide en stikstofdioxide

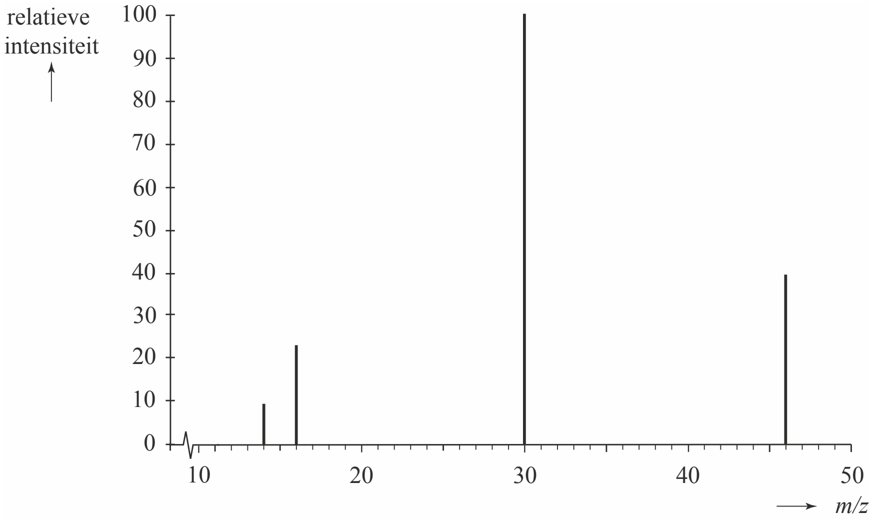
Stikstofmono-oxide (NO) en stikstofdioxide (NO_2) zijn schadelijke gassen die ontstaan in het verkeer en bij grootschalige verbrandingsprocessen zoals bij de productie van elektriciteit.
In de afvalgassen van de gasturbine van een energiecentrale is gemeten hoe de uitstoot van onder andere CO en NO afhangt van de temperatuur in de turbine. Hieronder zijn de resultaten van deze metingen weergegeven.



2p **22** Geef een verklaring voor de stijging van de lijn van NO in deze figuur.
Gebruik (een) gegeven(s) uit Binas of ScienceData.

In een molecuul NO komen zeven niet-bindende elektronen voor.
3p **23** Geef twee grensstructuren van stikstofmono-oxide.
Geef formele ladingen aan als deze voorkomen.

Stikstofdioxide wordt in de turbine gevormd door de reactie van stikstofmono-oxide met zuurstof. Een molecuul stikstofdioxide heeft een niet-cyclische structuur. Voor de volgorde van de atomen in het molecuul zijn twee mogelijkheden: NOO en ONO. Met behulp van massaspectrometrie kan worden bepaald welke van de twee mogelijkheden de juiste is.
Het massaspectrum van NO_2 is hieronder weergegeven. In dit massaspectrum zijn pieken waarin de isotopen N-15, O-17 en/of O-18 voorkomen, niet weergegeven.



Uit de vier pieken in het massaspectrum kan geen conclusie worden getrokken over de volgorde van de atomen in NO_2.

2p **24** Leg uit waarom de piek in het massaspectrum van NO_2 met *m/z* = 30, geen uitsluitsel geeft over de volgorde van de atomen in het molecuul NO_2.

Doordat bij een bepaalde *m/z*-waarde in het massaspectrum een piek ontbreekt, kan toch worden bepaald of de volgorde NOO of ONO is.

2p **25** Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef deze *m/z*-waarde van die piek.
- Leg uit waarom op grond van die piek wél een uitspraak kan worden gedaan of de volgorde NOO of ONO is.

De vorming van stikstofdioxide uit stikstofmono-oxide en zuurstof is hieronder weergegeven.

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ (reactie 1)

De snelheid s_1 van reactie 1 is gedefinieerd als het aantal mol NO_2 dat per seconde per liter reactiemengsel ontstaat.
Bij het onderzoek naar de snelheid van reactie 1 werd in twee experimenten een aantal metingen uitgevoerd met verschillende beginconcentraties van NO en O_2.

De resultaten van het onderzoek zijn hieronder weergegeven.

exp	meting	$[NO]_0$ (mol L^{-1})	$[O_2]_0$ (mol L^{-1})	s_1 op t_0 (mol L^{-1} s^{-1})
1	1.1	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}2 \cdot 10^{-8}$
	1.2	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
	1.3	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$
	1.4	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$
2	2.1	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
	2.2	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
	2.3	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$
	2.4	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$

Op basis van de vergelijking van reactie 1 verwachtte men dat voor de snelheid van reactie 1 de volgende reactiesnelheidsvergelijking geldt:

$s_1 = k_1\ [NO]^2\ [O_2]$ (snelheidsvergelijking 1)

De constante k_1 wordt de reactieconstante genoemd.

2p **26** Leg uit dat snelheidsvergelijking 1 in overeenstemming is met de gegevens in de tabel.

Lange tijd heeft men gedacht dat de reactie tussen NO en O_2 verloopt doordat twee moleculen NO en één molecuul O_2 op hetzelfde moment tegen elkaar botsen. De kans op zo'n botsing tussen drie moleculen is echter uiterst klein. Nader onderzoek leverde op dat tijdens de reactie deeltjes met de formule N_2O_2 worden gevormd.
Op grond van dit gegeven werd voor de reactie een mechanisme voorgesteld dat uit twee stappen bestaat.
In de eerste stap stelt zich evenwicht 1 in:

$2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (evenwicht 1)

De evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1 is $K = \dfrac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$.

In de tweede stap verloopt reactie 2:

$N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ (reactie 2)

De snelheid van reactie 2 kan worden weergegeven door:

$s_2 = k_2\ [N_2O_2]\ [O_2]$ (snelheidsvergelijking 2)

Mede met behulp van de evenwichtsvoorwaarde van evenwicht 1 en snelheidsvergelijking 2 kan de experimenteel gevonden snelheidsvergelijking 1 worden afgeleid.
Hierbij moet worden aangenomen dat de snelheid van reactie 2 sterk verschilt van de snelheid waarmee evenwicht 1 zich instelt.
Op deze manier heeft men aangetoond dat het bovenbeschreven mechanisme voor reactie 1 juist kan zijn.

3p **27** Leg uit dat het reactiemechanisme via het gevormde deeltje N_2O_2 in overeenstemming is met de experimenteel gevonden snelheidsvergelijking 1.
Gebruik in je uitleg de evenwichtsvoorwaarde van evenwicht 1 en snelheidsvergelijking 2.

Hints bij examen 2019-II[1)]

1 Het vrije elektronenpaar van S stoot de drie bindende elektronenparen af.

3 Gebruik Binas 67H1.

4 Indien je de juiste molecuulformules gebruikt, is de reactievergelijking al bijna kloppend.

5 Reactie III in het reactieschema geeft de meeste informatie over de herkomst van de twee C atomen in etheen.

6 Een grotere activiteit betekent minder geremd.

7 Bereken als eerste de massa van het zetmeel per hectare en daarmee vervolgens het aantal mol glucose dat daaruit gevormd kan worden.

8 Tel de reactievergelijkingen op en vereenvoudig.

9 Gebruik Binas 57A en 57B.

10 Elektronen voor de pijl betekent dat er ook iets negatiefs na de pijl moet staan.

11 Gebruik uitwerking 10 en gebruik Binas 48 voor de halfreactie bij de positieve elektrode.

12 De verhouding van het elektronengebruik geeft via de halfreacties ook informatie over het aantal mol gevormde stof.

13 De verbrandingswarmte van H_2 is gelijk aan de vormingswarmte van H_2O.

14 Binas 67F3 geeft je informatie over de koppeling van xylose-eenheden.

15 Bereken met onder andere het massapercentage het aantal mol xylose-eenheden en daaruit het aantal mol HCl in een liter oplossing.

16 In hoeverre geldt voor water en THF het soort-zoekt-soort-principe? Benoem de relevante bindingen.

17 Lees de voorafgaande zin in de opgave. Handhaaf bij het verschuiven van de elektronenparen bij de C atomen de omringing met 8 elektronen.

18 Er komt water vrij bij de vorming van stof A.

19 Lees de voorafgaande tekst goed. Er moet ook een recirculatielus worden aangegeven.

20 Met een molverhouding van 2 : 1 voor furfural en propanon is de atoomsoort C al meteen kloppend.

21 Gebruik Binas 37H en bepaal de (afgeronde) molmassa's.

22 De vorming van NO is endotherm.

23 Hoeveel 'eigen' elektronen hebben O en N om zich heen als ze ongeladen zijn?

24 Van welk deeltje is de piek bij $m/z = 30$ afkomstig?

25 Welke afsplitsing is bij NOO wel mogelijk en bij ONO niet, of andersom?

26 Kijk naar het effect op s_1 van verdubbeling van elk van de concentraties.

27 Het tussentijds gevormde deeltje mag niet in de snelheidsvergelijking voorkomen.

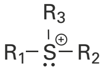
1) Een 1-puntsvraag (hier 2) krijgt geen hint.

©ThiemeMeulenhoff

Uitwerkingen bij examen 2019-II

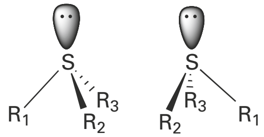
Lang houdbare appels

2p **1**



Doordat het vrije elektronenpaar en de drie bindende elektronenparen elkaar afstoten, krijgt het ion een (tetraëdrische) 4-omringing die asymmetrisch is, doordat de groepen verschillen. Daardoor zijn er twee ionen mogelijk die elkaars spiegelbeeld zijn.

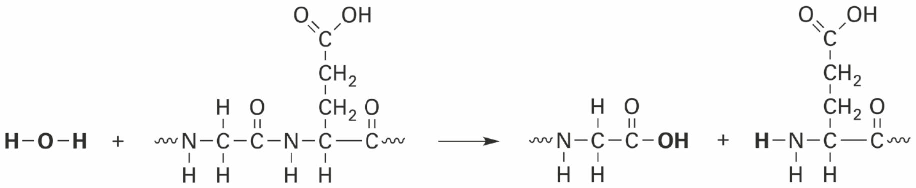
De asymmetrie is goed zichtbaar als de ionen ruimtelijk worden getekend:



juiste lewisstructuur [1p], S atoom is asymmetrisch door vier verschillende groepen [1p]

1p **2** *Voorbeeld van een juist antwoord:*
Blijkbaar is de vorming van SAM stereospecifiek (zoals dat bij enzymen meestal het geval is).
Uit het antwoord moet blijken dat je je bewust bent van het sleutel-slotprincipe bij reacties die door enzymen worden gekatalyseerd.

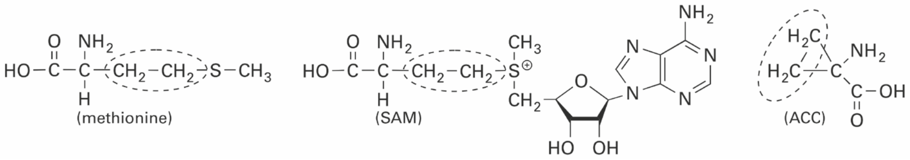
3p **3**



peptidegroep links van pijl juist [1p], links water en rechts de amino- en zuurgroep juist [1p], rest van structuurformules juist [1p]

2p **4** $2\ C_4H_7NO_2 + O_2 \rightarrow 2\ C_2H_4 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O + 2\ HCN$
Met de juiste formules zijn alle atoomsoorten, behalve O, aan beide zijden van de pijl al gelijk. De vergelijking is dan slechts kloppend te maken met een half O_2 molecuul.
Alle coëfficiënten moeten daarom verdubbeld worden.
beginstoffen juist [1p], C_2H_2 als product [1p], rest van producten en coëfficiënten juist [1p]

2p **5**



juiste atomen omcirkeld in ACC [1p], overeenkomstige atomen omcirkeld in SAM en methionine [1p]

2p **6** *Twee mogelijke antwoorden:*

- Door vergelijking van de groepen 1 en 2 blijkt dat de remming van de activiteit van ACC-synthase plaatsvindt met een factor $\frac{2,6}{1,2} = 2,2$.
  De remming van de activiteit van ACC-oxidase gebeurt met een factor $\frac{128}{5,6} = 2,3$. [1p]
  De activiteit van ACC-oxidase wordt dus meer geremd dan die van ACC-synthase. [1p]

©ThiemeMeulenhoff

- Het gemeten gehalte ACC is bij groep 2 hoger dan bij groep 1. Blijkbaar wordt ACC iets makkelijker gevormd dan afgebroken (door ACC-oxidase). [1p]
  De activiteit van ACC-oxidase wordt blijkbaar sterker geremd door MCP dan die van ACC-synthase. [1p]

Zonnepanelen voor ethanol

4p **7** 19 massa% van de per hectare geoogste aardappelen is zetmeel, dus $0{,}19 \cdot 4{,}5 \cdot 10^4$ kg = $8{,}55 \cdot 10^3$ kg = $8{,}55 \cdot 10^6$ g zetmeel per hectare. [1p] Zetmeel wordt gevormd uit glucosemoleculen ($C_6H_{12}O_6$) waarbij watermoleculen worden afgesplitst. 1 mol van de (monomeer)eenheid $C_6H_{10}O_5$ heeft dus een massa van 180,16 – 18,015 =

= 162,14 g (Binas 98) $\Rightarrow$ $8{,}55 \cdot 10^6$ g komt overeen met $\frac{8{,}55 \cdot 10^6 \text{ g}}{162{,}14 \text{ g mol}^{-1}} = 5{,}27 \cdot 10^4$ mol

glucose-eenheden in het zetmeel. Bij hydrolyse ontstaat hieruit $5{,}27 \cdot 10^4$ mol glucose, dat daarna door vergisting $2 \cdot 5{,}27 \cdot 10^4 = 1{,}05 \cdot 10^5$ mol ethanol levert (zie de gegeven molverhouding). [1p]
1 mol ethanol (C_2H_5OH) heeft een massa van 46,069 g (Binas 98), dus $1{,}05 \cdot 10^5$ mol ethanol heeft een massa van $1{,}05 \cdot 10^5$ mol $\cdot$ 46,069 g mol^{-1} = $4{,}84 \cdot 10^6$ g. [1p]
De dichtheid van ethanol (Binas 11) is $0{,}80 \cdot 10^3$ kg m^{-3} = $0{,}80 \cdot 10^3$ g dm^{-3} $\Rightarrow$

het volume van de gevormde ethanol is $\frac{4{,}84 \cdot 10^6 \text{ g}}{0{,}80 \cdot 10^3 \text{ g dm}^{-3}} = 6{,}1 \cdot 10^3$ L

(2 significante cijfers). [1p]

2p **8** $2\ CO_2 + 3\ H_2O \rightarrow C_2H_6O + 3\ O_2$
Optelling van beide reactievergelijkingen levert: $4\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ C_2H_6O + 6\ O_2$
De coëfficiënten moeten dan nog door 2 worden gedeeld.
beginstoffen juist [1p], producten en coëfficiënten juist [1p]

2p **9** Volgens de reactievergelijking in antwoord 8 geldt:
reactiewarmte ΔE = vormingswarmte van 1 mol C_2H_6O – vormingswarmte van 2 mol CO_2 – vormingswarmte van 3 mol $H_2O(l)$ [1p]
$= -2{,}78 \cdot 10^5\ \text{J} - 2 \cdot -3{,}935 \cdot 10^5\ \text{J} - 3 \cdot -2{,}86 \cdot 10^5\ \text{J}$
$= -2{,}78 \cdot 10^5\ \text{J} + 16{,}45 \cdot 10^5\ \text{J} = +13{,}67 \cdot 10^5$ J per mol ethanol (Binas 57A en 57B) [1p]
Je kunt dit ook beschouwen als het omgekeerde van de verbranding van ethanol met een verbrandingswarmte van $-13{,}66 \cdot 10^5$ J mol^{-1}(Binas 56).

3p **10** $2\ CO + 7\ H_2O + 8\ e^- \rightarrow C_2H_6O + 8\ OH^-$
Omdat links van de pijl meer O atomen staan dan aan de rechterkant, zullen er OH^- ionen moeten ontstaan. De rechter elektrode is negatief. Bij elektrolyse neemt een oxidator daar elektronen op.
links CO en rechts C_2H_6O, C balans juist [1p], links H_2O en rechts OH^-, O balans juist [1p], links e^- en de H balans en ladingsbalans juist [1p]

2p **11**

Bij de positieve elektrode:	$4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-$ . . . . 2×	(zie Binas 48)
Bij de negatieve elektrode:	$2\ CO + 7\ H_2O + 8\ e^- \rightarrow C_2H_6O + 8\ OH^-$	(zie uitw. 10)
Opgeteld (zonder e^-):	$8\ OH^- + 2\ CO + 7\ H_2O \rightarrow 2\ O_2 + 4\ H_2O + C_2H_6O + 8\ OH^-$	
Totale reactievergelijking:	$2\ CO + 3\ H_2O \rightarrow 2\ O_2 + C_2H_6O$	

eerste halfreactie juist [1p], halfreacties juist gecombineerd en OH^- en H_2O weggestreept [1p]

3p **12** Voor de productie van H_2 zal 100 – 13 – 43 = 44% van de elektronen worden gebruikt. [1p]
Uit die percentages volgt de 'elektronenverhouding' voor de producten:
ethanoaat : ethanol : waterstof = 13 : 43 : 44 [1p]
Voor de bereiding van 1 mol van de genoemde producten is een verschillend aantal mol elektronen nodig (zie de opgave en uitwerking 10), zodat voor de molverhouding van de producten geldt:

ethanoaat : ethanol : waterstof = = $\frac{13}{4} : \frac{43}{8} : \frac{44}{2}$ = 3,25 : 5,38 : 22 = 1,0 : 1,7 : 6,8 [1p]

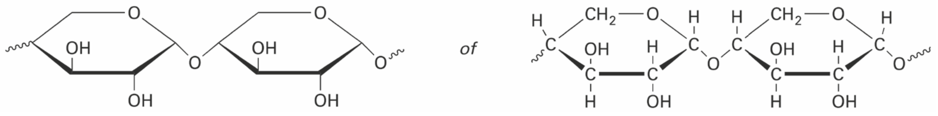
2p **13** De verbrandingswarmte van H_2 is gelijk aan de vormingswarmte van H_2O.
Bij de verbranding van 1 mol waterstof komt dus $2{,}86 \cdot 10^5$ J vrij (Binas 57A).
Bij de verbranding van 1 mol ethanol komt $13{,}66 \cdot 10^5$ J vrij (Binas 56). [1p]

Er is echter meer mol H_2 gevormd (zie uitwerking 12), namelijk $\frac{6{,}8}{1{,}7}$ = 4× zo veel.

4 mol H_2 levert bij verbranding $4 \cdot 2{,}86 \cdot 10^5\ \text{J} = 11{,}44 \cdot 10^5$ J. Verbranding van de gevormde ethanol levert dus (iets) meer energie op (dan de H_2). [1p]

Diesel uit houtafval

3p **14**



structuur rond C-5 juist [1p], juiste koppeling [1p], rest van structuurformule juist [1p]

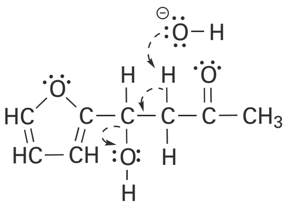
4p **15** 1 liter xylose-oplossing heeft een massa van $1{,}08 \cdot 10^3$ g (gegeven). Daarin is 2,1 massa% xylose-eenheden aanwezig, dus $0{,}021 \cdot 1{,}08 \cdot 10^3$ g = 22,7 g. [1p]
1 mol xylose-eenheden heeft een massa van 132 g (gegeven). 22,7 g komt dus

overeen met $\frac{22{,}7 \text{ g}}{132 \text{ g mol}^{-1}}$ = 0,172 mol xylose-eenheden. [1p]

Uit de gegeven molverhouding volgt dat van HCl dan $3{,}1 \cdot 0{,}172$ mol = 0,533 mol per liter aanwezig zal zijn. [1p] Dus $[H_3O^+]$ = 0,533 mol L^{-1} $\Rightarrow$ pH = –log 0,533 = 0,27. [1p]

3p **16** *Voorbeeld van een juist antwoord:*
Doordat er in de THF-moleculen C-O bindingen zitten die niet in elkaars verlengde liggen, zijn de moleculen (zwakke) dipoolmoleculen. [1p] Omdat watermoleculen door hun O-H bindingen ook dipoolmoleculen zijn, lost THF (deels) in water op. [1p]
Een vrij groot deel van de THF-moleculen is apolair, dus hydrofoob. Daardoor is de oplosbaarheid van THF in water niet groot. [1p]

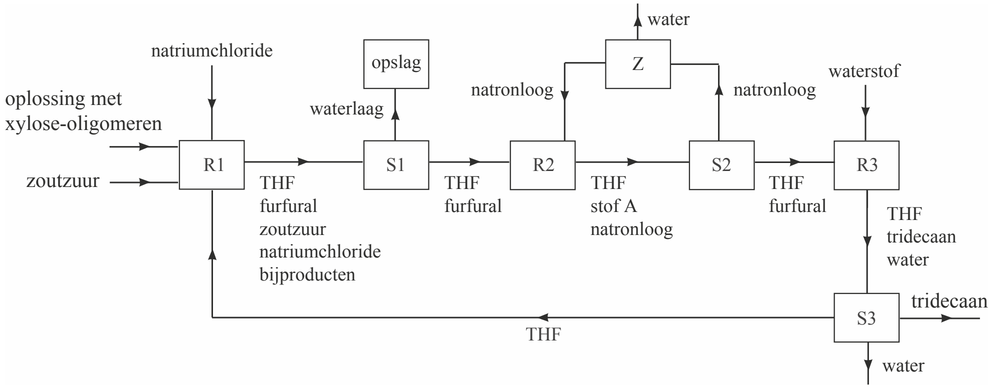
2p **17**



niet-bindende elektronen juist [1p], pijlen juist [1p]

2p **18** Doordat er bij de reactie in R2 naast stof A ook water wordt gevormd (zie de opgave), zal het natronloog een beetje worden verdund. [1p] Door indampen / destillatie zal wat water moeten worden verdampt om de oorspronkelijke concentratie van het natronloog te herstellen. [1p]
Je kunt je ook voorstellen dat er enig geconcentreerd natronloog aan de verdunde oplossing wordt toegevoegd, maar in het schema is te zien dat er water wordt afgevoerd.

4p **19** *Een voorbeeld van een juist antwoord:*



stofstromen naar en vanuit R1 juist behalve de recyclelus van THF [1p], alle stofstromen naar en vanuit R2 juist [1p], idem voor R3 [1p], idem voor S3 [1p]

3p **20** $2\ C_5H_{10}O_5\ +\ C_3H_6O\ +\ 12\ H_2 \rightarrow C_{13}H_{28}\ +\ 11\ H_2O$
Uit de opgave is bekend dat furfural en propanon reageren in een molverhouding van 2 : 1. De atoomsoort C is dan meteen kloppend. Maak ook O kloppend met 11 watermoleculen rechts van de pijl. Eindig met het kloppend maken van het aantal H atomen met 12 waterstofmoleculen links van de pijl.
links eerste twee beginstoffen juist [1p], links H_2 en rechts juiste producten [1p], juiste coëfficiënten [1p]

2p **21** $\text{atoomeconomie} = \dfrac{\text{massa van gewenst product}}{\text{totale massa van de beginstoffen}} \cdot 100\%$ (zie reactievergelijking)

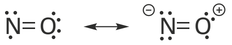
1 mol $C_{13}H_{28}$ heeft een (afgeronde) massa van $13 \cdot 12 + 28 \cdot 1 = 184$ g.
2 mol $C_5H_{10}O_5$ heeft een (afgeronde) massa van $2 \cdot (5 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 5 \cdot 16) = 300$ g.
1 mol C_3H_6O heeft een (afgeronde) massa van $3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 16) = 58$ g.
12 mol H_2 heeft een (afgeronde) massa van $12 \cdot 2 = 24$ g. [1p]

Dus geldt: atoomeconomie $= \dfrac{184}{300 + 58 + 24} \cdot 100\% = \dfrac{184}{382} \cdot 100\% = 48\%$ [1p]

Omdat de totale massa van de beginstoffen gelijk is aan de totale massa van alle producten, kun je ook gebruiken dat de noemer van de breuk wordt gevormd door 1 mol $C_{13}H_{28}$ en 11 mol H_2O, wat sneller leidt tot 382 g (184 g + 11 · 18 g).

Stikstofmono-oxide en stikstofdioxide

2p **22** *Voorbeeld van juiste antwoorden:*
- De vorming van NO is (sterk) endotherm (Binas 57A). [1p]
  Bij verhoging van de temperatuur wordt de snelheid van een endotherme reactie sterk verhoogd. Er zal daardoor meer NO worden uitgestoten. [1p]
- NO wordt gevormd in een evenwichtsreactie uit N_2 en O_2 (Binas 57A). [1p]
  Bij een evenwichtsreactie neemt bij temperatuurverhoging de endotherme reactie (de vorming van NO) sneller toe dan de exotherme reactie (de ontleding van NO). Daardoor zal er in verhouding meer NO worden uitgestoten. [1p]

3p **23** 

N=O binding in beide structuurformules [1p], alle niet-bindende elektronen juist [1p], formele ladingen juist [1p]

2p **24** De piek $m/z = 30$ wijst op het brokstuk NO^+. [1p] Dit kan zowel ontstaan uit O–N–O als uit N–O–O (door afsplitsing van O, zie $m/z = 16$). [1p]

2p **25** Het ontbreken van een piek bij $m/z = 32$ geeft wel uitsluitsel over de volgorde binnen het NO_2 molecuul. [1p] Deze piek zou je verwachten als bij N–O–O de N-O binding wordt verbroken (N-afsplitsing). Blijkbaar is de juiste volgorde O–N–O, waarbij door afsplitsing nooit een piek bij $m/z = 32$ kan ontstaan. [1p]

2p **26** Door vergelijking van de metingen 1.1 en 1.3 respectievelijk 1.2 en 1.4 is te zien dat verdubbeling van de beginconcentratie van NO een viervoudige waarde van s_1 oplevert. s_1 is dus kwadratisch afhankelijk van [NO]. [1p]
Door vergelijking van de metingen 2.1 en 2.3 respectievelijk 2.2 en 2.4 is te zien dat verdubbeling van de beginconcentratie van O_2 een verdubbeling van s_1 oplevert. s_1 is dus recht evenredig met $[O_2]$. [1p]

3p **27** Neem aan dat reactie 2 vele malen langzamer verloopt dan de instelling van het evenwicht. [1p] Dan is de snelheid van reactie 2 zowel van $[N_2O_2]$ als van $[O_2]$ afhankelijk.
Snelheidsvergelijking 2 voldoet daaraan: $s_2 = k_2[N_2O_2]\ [O_2]$ [1p]

Voor evenwicht 1 geldt: $K = \dfrac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \Rightarrow [N_2O_2] = K[NO]^2$

Gesubstitueerd in snelheidsvergelijking 2 (zie boven) geeft dat $s_2 = k_2K[NO]^2[O_2]$.
Dit is geheel in overeenstemming met $s_1 = k_1[NO]^2[O_2]$, waarbij $k_1 = k_2K$. [1p]
Indien de evenwichtsinstelling de snelheidsbepalende stap zou zijn, dan zou de totale reactiesnelheid niet meer afhankelijk zijn van $[O_2]$. Dat is in tegenspraak met wat wordt gevonden.

Oefenen met het examen van 2021-I.
De antwoorden en uitwerkingen vind je op mijn.examenbundel.nl.

Deel 2b

Examen zonder uitwerkingen

Bronvermelding
Een opsomming van de in dit examen gebruikte bronnen, zoals teksten en afbeeldingen, is te vinden in het bij dit examen behorende correctievoorschrift op mijn.examenbundel.nl.

Examen 2021-I

Tenzij anders vermeld, is er sprake van standaardomstandigheden:
T = 298 K en $p = p_0$.

'Groene' verf?

Om textiel te verven, worden pigmenten gebruikt die slecht in water oplossen. Deze pigmenten zijn apolaire vaste stoffen die zich tijdens het verven hechten aan het oppervlak van de textielvezels. Met een vezel wordt in deze opgave een bundel polymeerketens bedoeld.
Omdat het verven plaatsvindt in water, worden emulgatoren gebruikt om de pigmenten te mengen met het water. Na afloop van het verven komen deze milieubelastende emulgatoren in het afvalwater terecht.
Het Nederlandse bedrijf DyeCoo heeft een verftechniek ontwikkeld waarbij geen afvalwater vrijkomt. In het proces wordt superkritisch CO_2 gebruikt als oplosmiddel. Superkritisch CO_2 is CO_2 dat bij T = 120 °C is samengeperst tot p = 300 bar. In deze opgave mag je aannemen dat het CO_2 zich dan als een vloeistof gedraagt.
Het superkritisch CO_2 is ook apolair, zodat de pigmenten in superkritisch CO_2 oplossen zonder gebruik van emulgatoren.

2p **1** Geef de structuurformule van CO_2 en leg daarmee uit dat CO_2 een apolaire stof is.

De verftechniek van DyeCoo is vooral geschikt voor het verven van polyester kledingmateriaal. Als het CO_2 in contact komt met polyester, zwellen de vezels op. Dit komt doordat de CO_2-moleculen tussen de apolaire polymeerketens dringen.
Een gevolg van het opzwellen is dat een sterkere kleuring van polyester kan worden verkregen dan met de op water gebaseerde verfmethode.

1p **2** Geef aan waarom het opzwellen van de polyestervezels tot gevolg heeft dat een sterkere kleuring van het polyester kan worden verkregen.

Wanneer het polyester enige tijd is behandeld met de pigment-oplossing, wordt het polyester gescheiden van de pigment-oplossing.
Het mengsel van superkritisch CO_2 en het overgebleven pigment wordt gescheiden, zodat het pigment kan worden hergebruikt.

2p **3** Leg uit hoe men het superkritisch CO_2 van het overgebleven pigment kan scheiden.

Het proces van DyeCoo is met een aantal aanpassingen ook te gebruiken voor katoen. Het katoen wordt dan voorbehandeld met een oplossing van methanol in superkritisch CO_2. Hierdoor zwelt het katoen op. Daarna wordt een stroom superkritisch CO_2 met een zogeheten reactief pigment doorgeleid.
Een reactief pigment wordt gevormd door een geschikt pigment te laten reageren met dichloortriazine. Het gevormde reactieve pigment reageert vervolgens met het katoen. Deze reactie is op de uitwerkbijlage schematisch en onvolledig weergegeven.
De reactie van het reactieve pigment met katoen is een substitutiereactie. Het O-atoom van een OH-groep van katoen valt als nucleofiel aan op één van de twee C-atomen waaraan een Cl-atoom is gebonden.

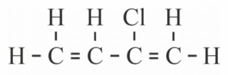
2p **4** Maak de reactievergelijking op de uitwerkbijlage compleet.
Gebruik schematische structuurformules zoals op de uitwerkbijlage.

Het reactieve pigment wordt in ondermaat toegevoegd ten opzichte van de OH-groepen in het katoen. Wanneer methanol ook tijdens het verven wordt bijgemengd, blijkt dat het percentage pigmentmoleculen dat aan het katoen is gebonden, terugloopt.

2p **5** Leg uit dat het percentage gebonden pigmentmoleculen lager is wanneer methanol ook tijdens het verven aanwezig is in het mengsel.

Chloropreenfabriek

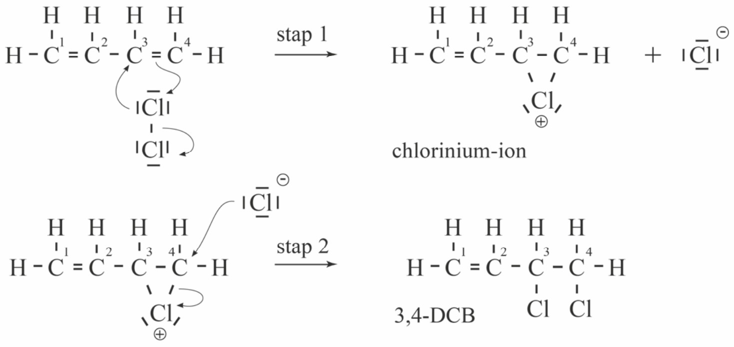
Chloropreen is de beginstof voor de productie van neopreen. Neopreen is een synthetisch rubber. De structuurformule van chloropreen is hiernaast weergegeven.



chloropreen

Chloropreen wordt in een aantal stappen gemaakt.
De eerste stap is de additie-reactie van buta-1,3-dieen met chloor. Daarbij ontstaat onder andere 3,4-dichloorbut-1-een (3,4-DCB). Het mechanisme voor de vorming van 3,4-DCB is weergegeven in mechanisme 1.

mechanisme 1

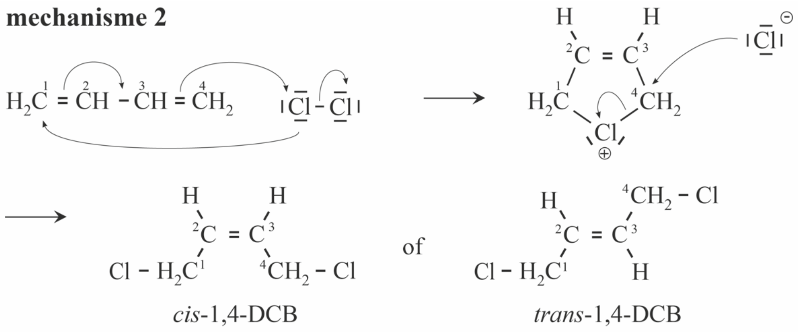


In stap 1 van mechanisme 1 wordt een cyclisch chlorinium-ion gevormd. Van dit ion kunnen ook twee niet-cyclische structuurisomeren worden gevormd. Op de uitwerkbijlage is de Lewisstructuur van een niet-cyclische structuurisomeer weergegeven, dit is structuurisomeer 1.
De andere niet-cyclische structuurisomeer is structuurisomeer 2. Van dit deeltje kunnen twee grensstructuren worden gegeven. Deze grensstructuren zijn op de uitwerkbijlage onvolledig weergegeven. In beide grensstructuren heeft telkens één C-atoom geen volledig oktet.
Met behulp van de grensstructuren van structuurisomeer 2 kan worden verklaard dat in stap 2 behalve 3,4-DCB ook 1,4-DCB (1,4-dichloorbut-2-een) wordt gevormd.

2p **6** Maak op de uitwerkbijlage beide grensstructuren van structuurisomeer 2 compleet.
– Geef het Cl-atoom en de ontbrekende elektronenparen weer.
– Geef de formele lading(en) weer.

Van het gevormde 1,4-DCB bestaan twee stereo-isomeren, namelijk *cis*-1,4-DCB en *trans*-1,4-DCB. Een leerling doet een voorstel voor het mechanisme voor het ontstaan van 1,4-DCB. Dit voorstel is in mechanisme 2 weergegeven.

mechanisme 2



Het blijkt dat het gevormde 1,4-DCB voor 19% uit de *cis*-vorm en voor 81% uit de *trans*-vorm bestaat.

2p **7** Leg uit dat mechanisme 2 geen verklaring biedt voor de waargenomen verhouding van de stereo-isomeren bij de vorming van 1,4-DCB uit chloor en buta-1,3-dieen.

Op de uitwerkbijlage bij vraag 10 is het onvolledige blokschema van de productie van chloropreen weergegeven. In reactor 1 (R1) reageert buta-1,3-dieen met chloor. Het mengsel van 1,4-DCB en 3,4-DCB wordt na een scheidingsstap (S1) als vloeistofmengsel naar reactor 2 (R2) gevoerd. In R2 treedt evenwicht 1 op.

$$\text{1,4-DCB} \rightleftharpoons \text{3,4-DCB} \qquad \text{(evenwicht 1)}$$

De temperatuur in R2 ligt tussen 125 °C en 150 °C. De temperatuur is zo gekozen dat eenvoudig een zo hoog mogelijke opbrengst aan 3,4-DCB kan worden bereikt.
Bij de druk in R2 is het kookpunt van 3,4-DCB 119 °C. De kookpunten van *cis*-1,4-DCB en *trans*-1,4-DCB liggen boven 152 °C.

2p **8** Voer de volgende opdrachten uit:
- Geef de evenwichtsvoorwaarde voor evenwicht 1. Houd hierbij rekening met de omstandigheden die heersen in R2.
- Leg uit dat onder deze omstandigheden een zo hoog mogelijke opbrengst aan 3,4-DCB kan worden bereikt.

In reactor 3 (R3) reageert ten slotte 3,4-DCB met natronloog tot chloropreen en een oplossing van natriumchloride. Op de uitwerkbijlage is het mechanisme van deze reactie onvolledig weergegeven.

3p **9** Voer op de uitwerkbijlage de volgende opdrachten uit:
- Maak de reactievergelijking compleet.
- Geef de niet-bindende elektronenparen en formele lading(en) weer.
- Geef met pijlen weer hoe elektronenparen worden verplaatst tijdens de reactie.

Het gehele productieproces is hieronder samengevat.
- Chloor en buta-1,3-dieen worden als gas in R1 geleid, waar 3,4-DCB en 1,4-DCB en nevenproducten worden gevormd. De omzetting van chloor en buta-1,3-dieen in R1 is niet volledig.
- Het mengsel afkomstig uit R1 is vloeibaar en wordt naar scheidingsruimte 1 (S1) geleid. In S1 wordt stikstof door het mengsel geblazen waardoor het ongereageerde chloor en buta-1,3-dieen uit de vloeistofstroom worden verwijderd. Het gasmengsel van stikstof, chloor en buta-1,3-dieen wordt boven uit S1 teruggeleid naar R1. Om ophoping van stikstof in het systeem te voorkomen wordt een deel van deze recycle-stroom afgetapt.
  De vloeistofstroom uit S1 wordt naar R2 geleid.
- In R2 wordt 1,4-DCB onvolledig omgezet tot 3,4-DCB. Uit R2 komen twee stofstromen. De ene stroom, met uitsluitend 3,4-DCB, wordt doorgevoerd naar R3.
- De andere stroom uit R2 bevat 1,4-DCB en de nevenproducten. Deze stroom wordt doorgevoerd naar een destilleerkolom (S2) waar het 1,4-DCB wordt afgescheiden en teruggeleid naar R2.
  De nevenproducten worden als vloeistofstroom afgevoerd.
- In R3 reageert ten slotte 3,4-DCB met een overmaat natronloog tot chloropreen en een oplossing van natriumchloride. Het chloropreen verlaat R3 als gasstroom.

4p **10** Maak het blokschema op de uitwerkbijlage compleet.
- Teken S2.
- Teken de ontbrekende pijlen en noteer de ontbrekende stoffen bij de pijlen.
- Geef de stofstromen in het schema weer met de volgende cijfers:

1	buta-1,3-dieen	6	natriumchloride-oplossing
2	chloor	7	natronloog
3	chloropreen	8	nevenproducten
4	3,4-DCB	9	stikstof
5	1,4-DCB		

- Cijfers voor de verschillende stofstromen kunnen meerdere malen voorkomen.

Het rendement van de omzetting van buta-1,3-dieen tot 3,4-DCB in R1 en R2 bedraagt in totaal 70%. Het rendement van de omzetting van 3,4-DCB tot chloropreen in R3 bedraagt 93%.
Het molair volume van een gas onder de heersende omstandigheden is $2{,}45 \cdot 10^{-2}$ m^3 mol^{-1}.

5p **11** Bereken hoeveel m^3 chloor minimaal nodig is voor de productie van 1,0 ton chloropreen. Een ton is 10^3 kg.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

IJzerstapeling

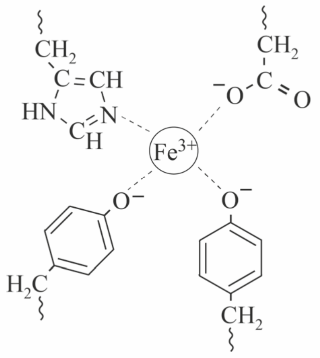
Hemochromatose of ijzerstapeling is een erfelijke ziekte waarbij te veel ijzerionen uit de darminhoud worden opgenomen terwijl het lichaam niet in staat is de overmaat aan ijzerionen uit te scheiden. Deze ziekte wordt vaak veroorzaakt door een mutatie in het gen dat codeert voor het eiwit HFE. HFE speelt een rol bij de opname van ijzerionen.
Bij de synthese van HFE wordt in eerste instantie mRNA gevormd dat bestaat uit 2727 basen. De eerste 221 basen spelen echter geen rol bij de synthese van HFE. Het startcodon begint pas bij base nummer 222. Dit is tevens het codon voor het aminozuur met nummer 1.
Hieronder is een deel van de mRNA-volgorde bij mensen zonder en mensen met hemochromatose weergegeven. De mutatie treedt op bij base nummer 1066.

	↓ 1066
mensen zonder hemochromatose	UACGUGCCAG
mensen met hemochromatose	UACGUACCAG

Met behulp van de 1-lettersymbolen van aminozuren kan men dit soort mutaties vereenvoudigd weergeven. Zo kan een mutatie waarbij op plaats 86 van een eiwit een glutaminezuur-eenheid is ingebouwd in plaats van een glutamine-eenheid, worden weergeven als Q86E.

4p **12** Leid met behulp van het gegeven voorbeeld af wat de notatie is van de hierboven beschreven mutatie die hemochromatose veroorzaakt.

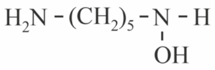
De uit de darminhoud opgenomen ijzerionen komen in het bloed terecht. Daar worden deze ionen gebonden door het eiwit transferrine en worden zo getransporteerd naar de lever en naar de plaatsen waar de productie van rode bloedlichaampjes plaatsvindt. Het binden en afstaan van de ijzerionen door transferrine is afhankelijk van de pH. Daarbij zijn de restgroepen van de aminozuren Tyr, Asp en His betrokken. Hiernaast is schematisch weergegeven hoe een Fe^{3+}-ion in een molecuul transferrine is gebonden.



Bij de pH van bloed (7,4) zijn Fe^{3+}-ionen sterk gebonden aan transferrine. Op de plaatsen in het lichaam waar transferrine de gebonden Fe^{3+}-ionen moet afstaan, is de pH aanzienlijk lager. De Fe^{3+}-ionen komen dan vrij uit de moleculen transferrine.

2p **13** Leg uit dat bij lage pH Fe^{3+}-ionen vrijkomen uit de moleculen transferrine.

Patiënten met hemochromatose kunnen worden behandeld met desferrioxamine, een stof die in opgeloste vorm met behulp van een infuus wordt toegediend. Desferrioxamine bindt Fe^{3+}. Via de nieren wordt de ontstane verbinding uitgescheiden.
Een molecuul desferrioxamine ontstaat uit één molecuul ethaanzuur (E), twee moleculen butaandizuur (B) en drie moleculen van een stof A.
De structuurformule van stof A is hieronder weergegeven.



stof A

Deze zes moleculen worden in de volgorde A – B – A – B – A – E gekoppeld. Daarbij worden alleen C–N-bindingen gevormd. Per ontstane C–N-binding wordt één molecuul water afgesplitst.

3p **14** Geef de structuurformule van het fragment ~ B – A – E van een molecuul desferrioxamine.

Om te onderzoeken of iemand hemochromatose heeft, wordt bloedonderzoek gedaan. Voor het onderzoek is een bufferoplossing bereid. Deze oplossing is bereid door per liter achtereenvolgens 0,338 mol $NaHCO_3$ en $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol waterstofchloride (HCl) op te lossen. In de uiteindelijke oplossing zijn onder andere deeltjes H_2CO_3 en HCO_3^- aanwezig.

5p **15** Bereken de pH van de uiteindelijke oplossing. Neem hierbij aan dat geen gasvormig CO_2 uit de oplossing ontwijkt.
Geef de uitkomst in het juiste aantal significante cijfers.

Van een patiënt wordt bloed afgenomen, waarna het bloedserum wordt afgescheiden van de rode bloedlichaampjes. Het bloedserum bevat alle transferrine. Bij het vaststellen of iemand hemochromatose heeft, is onder andere de vrije ijzerbindende capaciteit **CF** van belang. Dit is het aantal mol Fe^{3+} dat per liter bloedserum nog aan het transferrine kan worden gebonden.
Bij gezonde mensen bevat het bloedserum gemiddeld 3,0 g transferrine per liter en is gemiddeld 30% van de bindingsplaatsen van het transferrine bezet met Fe^{3+}-ionen. Per molecuul transferrine kunnen twee Fe^{3+}-ionen worden gebonden. De molaire massa van transferrine is $8{,}0 \cdot 10^4$ g mol^{-1}.

3p **16** Bereken met behulp van de bovenstaande gegevens de gemiddelde **CF** in mol L^{-1} bij gezonde mensen.

Suikerbatterij

Een suikerbatterij maakt gebruik van glucose als energiebron.
In de eerste suikerbatterij die is gemaakt, werd glucose met behulp van enzymen geoxideerd tot onder andere ethaanzuur.
De totaalvergelijking van deze omzetting is hieronder weergegeven.

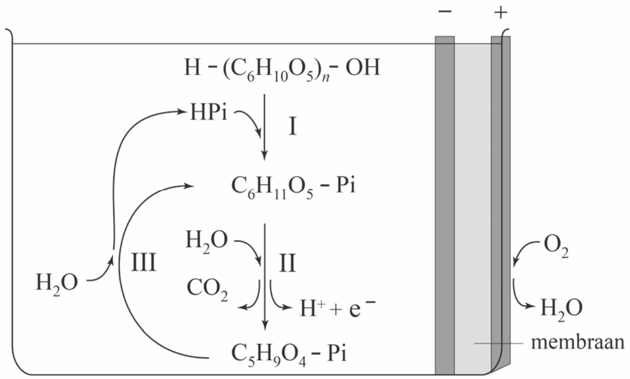
$$C_6H_{12}O_6 \; + \; 2\,O_2 \; \rightarrow \; 2\,CO_2 \; + \; 2\,H_2O \; + \; 2\,CH_3COOH$$

De maximale energie per mol glucose die in een batterij vrij kan komen, is gelijk aan de verbrandingsenergie van glucose, dat is de energie die vrijkomt bij de volledige verbranding.
De vormingswarmte van glucose is $-12{,}61 \cdot 10^5$ J mol^{-1}.

4p **17** Bereken hoeveel procent van de maximale energie vrijkomt wanneer glucose in deze suikerbatterij wordt omgezet.
- Het gevormde water komt vrij als vloeistof.
- Gebruik Binas-tabel 56 en 57 of ScienceData-tabel 8.7.a en 9.2.

Een groep onderzoekers heeft een batterij ontwikkeld waarbij de polysacharide maltodextrine volledig werd omgezet tot CO_2 en H_2O.
Maltodextrine is opgebouwd uit glucose-monomeereenheden en kan worden weergegeven als $H{-}(C_6H_{10}O_5)_n{-}OH$ met $3 < n < 20$.
Voor de volledige omzetting van maltodextrine tot CO_2 en H_2O hebben de onderzoekers enzymen uit verscheidene micro-organismen gebruikt.
In de figuur is de gebruikte opstelling vereenvoudigd weergegeven.
Met reacties I, II en III zijn de verlopende (half)reacties bij stroomlevering schematisch aangegeven.

figuur



Door de (half)reacties I t/m III wordt de maltodextrine uiteindelijk volledig omgezet. Elektronen komen uitsluitend vrij in reactie II.

Reactie I: maltodextrine reageert met een deeltje dat in de oplossing aanwezig is. Dit deeltje wordt in deze opgave weergegeven met H–Pi.
Hierbij ontstaat onder andere glucose-6-fosfaat ($C_6H_{11}O_5$–Pi). De keten van maltodextrine wordt in reactie I één glucose-eenheid korter.
De vergelijking van reactie I is hieronder gegeven.

$$H{-}(C_6H_{10}O_5)_n{-}OH \; + \; H{-}Pi \; \rightarrow \; C_6H_{11}O_5{-}Pi \; + \; H{-}(C_6H_{10}O_5)_{n-1}{-}OH$$

Reactie II: in een halfreactie wordt $C_6H_{11}O_5$–Pi omgezet tot onder andere ribulose-5-fosfaat ($C_5H_9O_4$–Pi).

3p **18** Geef met behulp van de figuur de vergelijking voor halfreactie II.

Reactie III: het ontstane $C_5H_9O_4$–Pi wordt weer omgezet tot $C_6H_{11}O_5$–Pi en H–Pi. Het $C_5H_9O_4$–Pi is hierbij de enige bron van koolstofatomen.

2p **19** Geef met behulp van de figuur de vergelijking voor reactie III.

Marquis-reagens voor alkaloïden

De politie controleert regelmatig op bezit van harddrugs. Voor een snelle test is onder andere het Marquis-reagens ontwikkeld. Aan een zakje van dit reagens voegt men wat van het te onderzoeken monster toe. Als het monster drugs bevat, ontstaat een kenmerkende kleur.

Het Marquis-reagens wordt bereid door oplossingen van zwavelzuur en methanal te mengen in de volumeverhouding 20 : 1,0.
In de tabel staan enkele gegevens van de gebruikte oplossingen.

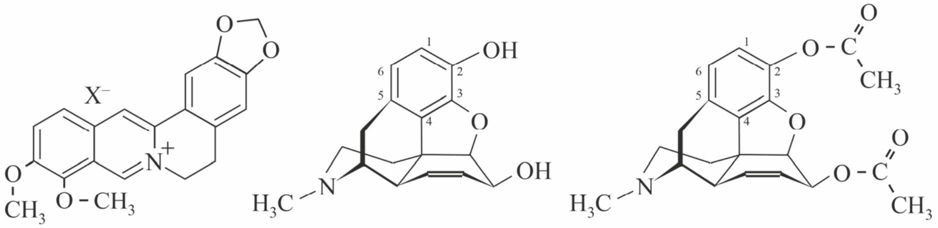
tabel

	gehalte (massa%)	dichtheid (g mL^{-1})
zwavelzuur-oplossing	98	1,84
methanal-oplossing	37	1,09

4p **20** Bereken de molverhouding tussen methanal en zwavelzuur in Marquis-reagens.
Noteer de verhouding als volgt: zwavelzuur : methanal = …… : 1,0.

Marquis-reagens wordt voornamelijk gebruikt om alkaloïden van elkaar te onderscheiden. Veel alkaloïden zijn afgeleid van een aminozuur.
In de figuur zijn drie alkaloïden weergegeven die zijn ontstaan uit het aminozuur tyrosine. De oorspronkelijke structuur van tyrosine is nog in de drie structuren te herkennen.

figuur



berberine morfine heroïne

Op de uitwerkbijlage is de structuurformule van morfine nogmaals weergegeven.

2p **21** Omcirkel op de uitwerkbijlage het deel van het molecuul morfine dat van het aminozuur tyrosine afkomstig is.
Neem aan dat alle C-atomen van tyrosine in morfine zijn opgenomen.

In alle alkaloïden zijn stikstofatomen aanwezig. Als zo'n stikstofatoom een niet-bindend elektronenpaar heeft, kan het atoom een H^+-ion binden waardoor het alkaloïde als base kan reageren.

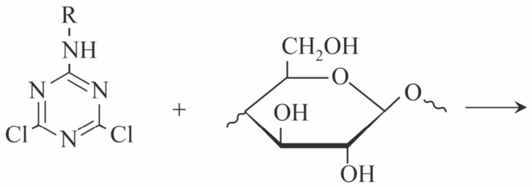
2p **22** Leg uit welke van de drie alkaloïden uit de figuur niet als base reageert.

Heroïne en morfine geven beide met Marquis-reagens een paars-violette kleur. Om toch onderscheid te kunnen maken tussen deze twee stoffen, voert men nog een ander experiment uit.
Er treedt nu een reactie op, waarbij in moleculen van beide stoffen het H-atoom op C1 wordt vervangen door een NO_2-groep. Morfine geeft nu een oranje kleur en heroïne een gele kleur.
De oorzaak van dit kleurverschil wordt toegeschreven aan het optreden van een intramoleculaire interactie die bij morfine wel en bij heroïne niet optreedt. Deze interactie kan worden opgevat als een waterstofbrug waarbij een O-atoom van de NO_2-groep is betrokken.
Op de uitwerkbijlage is een deel van het molecuul van de omgezette morfine weergegeven. Hierbij zijn de bindende elektronenparen in de NO_2-groep onvolledig weergegeven.

2p **23** Voer op de uitwerkbijlage de volgende opdrachten uit:
- Geef de bindende elektronenparen in de NO_2-groep weer.
- Geef de formele en partiële lading(en) aan.
- Geef de waterstofbrug weer met een stippellijn.

Uitwerkbijlage bij de vragen 4, 6, 9, 10, 21 en 23

4

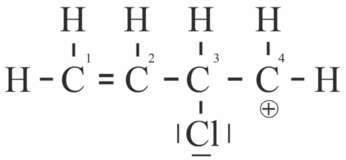


reactief pigment

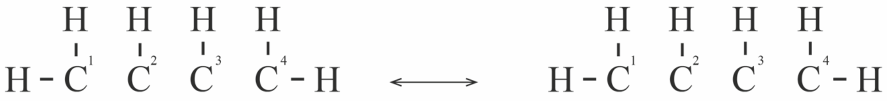
cellulose-eenheid in katoen

6

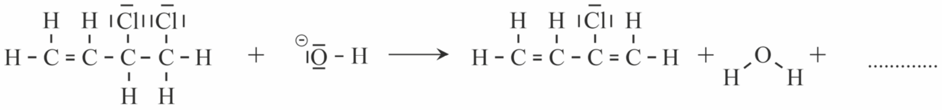
structuurisomeer 1



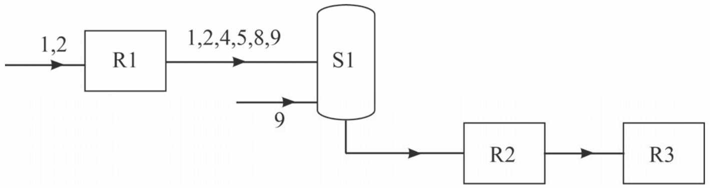
structuurisomeer 2



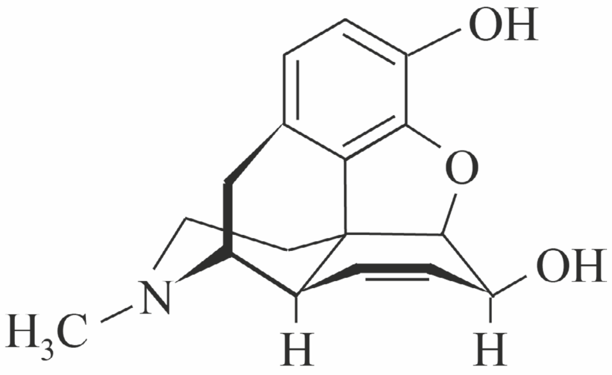
9



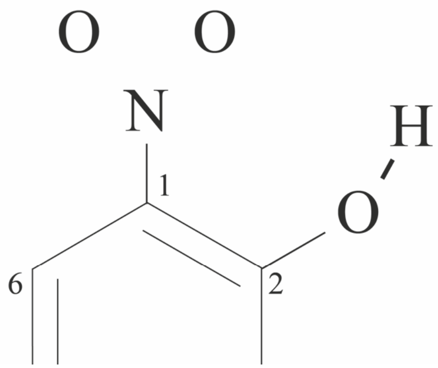
10



21



23



Bijlagen

Cijferbepaling

2017-I

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**7,8**
1	**1,3**	47	**7,9**
2	**1,5**	48	**8,0**
3	**1,8**	49	**8,2**
4	**2,1**	50	**8,3**
5	**2,3**	51	**8,5**
6	**2,4**	52	**8,6**
7	**2,5**	53	**8,7**
8	**2,7**	54	**8,9**
9	**2,8**	55	**9,0**
10	**2,9**	56	**9,1**
11	**3,1**	57	**9,3**
12	**3,2**	58	**9,4**
13	**3,3**	59	**9,5**
14	**3,5**	60	**9,5**
15	**3,6**	61	**9,6**
16	**3,7**	62	**9,7**
17	**3,9**	63	**9,7**
18	**4,0**	64	**9,8**
19	**4,2**	65	**9,9**
20	**4,3**	66	**9,9**
21	**4,4**	67	**10,0**
22	**4,6**		
23	**4,7**		
24	**4,8**		
25	**5,0**		
26	**5,1**		
27	**5,2**		
28	**5,4**		
29	**5,5**		
30	**5,6**		
31	**5,8**		
32	**5,9**		
33	**6,0**		
34	**6,2**		
35	**6,3**		
36	**6,4**		
37	**6,6**		
38	**6,7**		
39	**6,8**		
40	**7,0**		
41	**7,1**		
42	**7,2**		
43	**7,4**		
44	**7,5**		
45	**7,6**		

2017-II

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**7,6**
1	**1,3**	47	**7,7**
2	**1,5**	48	**7,9**
3	**1,8**	49	**8,0**
4	**2,0**	50	**8,1**
5	**2,2**	51	**8,3**
6	**2,3**	52	**8,4**
7	**2,4**	53	**8,5**
8	**2,6**	54	**8,6**
9	**2,7**	55	**8,8**
10	**2,8**	56	**8,9**
11	**3,0**	57	**9,0**
12	**3,1**	58	**9,2**
13	**3,2**	59	**9,3**
14	**3,4**	60	**9,4**
15	**3,5**	61	**9,5**
16	**3,6**	62	**9,6**
17	**3,8**	63	**9,7**
18	**3,9**	64	**9,7**
19	**4,0**	65	**9,8**
20	**4,1**	66	**9,9**
21	**4,3**	67	**9,9**
22	**4,4**	68	**10,0**
23	**4,5**		
24	**4,7**		
25	**4,8**		
26	**4,9**		
27	**5,1**		
28	**5,2**		
29	**5,3**		
30	**5,5**		
31	**5,6**		
32	**5,7**		
33	**5,9**		
34	**6,0**		
35	**6,1**		
36	**6,3**		
37	**6,4**		
38	**6,5**		
39	**6,7**		
40	**6,8**		
41	**6,9**		
42	**7,1**		
43	**7,2**		
44	**7,3**		
45	**7,5**		

2018-I

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**7,9**
1	**1,3**	47	**8,0**
2	**1,5**	48	**8,1**
3	**1,8**	49	**8,3**
4	**2,1**	50	**8,4**
5	**2,3**	51	**8,6**
6	**2,5**	52	**8,7**
7	**2,6**	53	**8,8**
8	**2,8**	54	**9,0**
9	**2,9**	55	**9,1**
10	**3,0**	56	**9,2**
11	**3,2**	57	**9,3**
12	**3,3**	58	**9,4**
13	**3,4**	59	**9,5**
14	**3,6**	60	**9,5**
15	**3,7**	61	**9,6**
16	**3,8**	62	**9,7**
17	**4,0**	63	**9,7**
18	**4,1**	64	**9,8**
19	**4,3**	65	**9,9**
20	**4,4**	66	**9,9**
21	**4,5**	67	**10,0**
22	**4,7**		
23	**4,8**		
24	**4,9**		
25	**5,1**		
26	**5,2**		
27	**5,3**		
28	**5,5**		
29	**5,6**		
30	**5,7**		
31	**5,9**		
32	**6,0**		
33	**6,1**		
34	**6,3**		
35	**6,4**		
36	**6,5**		
37	**6,7**		
38	**6,8**		
39	**6,9**		
40	**7,1**		
41	**7,2**		
42	**7,3**		
43	**7,5**		
44	**7,6**		
45	**7,7**		

Bedenk dat het toekennen van punten aan een antwoord enige deskundigheid vereist. De hier behaalde scores zijn dus vooral een indicatie hoeveel je op dit moment weet over dit vak.

2018-II

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**8,1**
1	**1,3**	47	**8,2**
2	**1,5**	48	**8,3**
3	**1,8**	49	**8,5**
4	**2,1**	50	**8,6**
5	**2,3**	51	**8,8**
6	**2,6**	52	**8,9**
7	**2,8**	53	**9,0**
8	**3,0**	54	**9,1**
9	**3,1**	55	**9,2**
10	**3,2**	56	**9,3**
11	**3,4**	57	**9,3**
12	**3,5**	58	**9,4**
13	**3,6**	59	**9,5**
14	**3,8**	60	**9,5**
15	**3,9**	61	**9,6**
16	**4,0**	62	**9,7**
17	**4,2**	63	**9,7**
18	**4,3**	64	**9,8**
19	**4,5**	65	**9,9**
20	**4,6**	66	**9,9**
21	**4,7**	67	**10,0**
22	**4,9**		
23	**5,0**		
24	**5,1**		
25	**5,3**		
26	**5,4**		
27	**5,5**		
28	**5,7**		
29	**5,8**		
30	**5,9**		
31	**6,1**		
32	**6,2**		
33	**6,3**		
34	**6,5**		
35	**6,6**		
36	**6,7**		
37	**6,9**		
38	**7,0**		
39	**7,1**		
40	**7,3**		
41	**7,4**		
42	**7,5**		
43	**7,7**		
44	**7,8**		
45	**7,9**		

2019-I

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**7,8**
1	**1,3**	47	**7,9**
2	**1,5**	48	**8,0**
3	**1,8**	49	**8,2**
4	**2,1**	50	**8,3**
5	**2,3**	51	**8,5**
6	**2,4**	52	**8,6**
7	**2,5**	53	**8,7**
8	**2,7**	54	**8,9**
9	**2,8**	55	**9,0**
10	**2,9**	56	**9,1**
11	**3,1**	57	**9,3**
12	**3,2**	58	**9,4**
13	**3,3**	59	**9,5**
14	**3,5**	60	**9,5**
15	**3,6**	61	**9,6**
16	**3,7**	62	**9,7**
17	**3,9**	63	**9,7**
18	**4,0**	64	**9,8**
19	**4,2**	65	**9,9**
20	**4,3**	66	**9,9**
21	**4,4**	67	**10,0**
22	**4,6**		
23	**4,7**		
24	**4,8**		
25	**5,0**		
26	**5,1**		
27	**5,2**		
28	**5,4**		
29	**5,5**		
30	**5,6**		
31	**5,8**		
32	**5,9**		
33	**6,0**		
34	**6,2**		
35	**6,3**		
36	**6,4**		
37	**6,6**		
38	**6,7**		
39	**6,8**		
40	**7,0**		
41	**7,1**		
42	**7,2**		
43	**7,4**		
44	**7,5**		
45	**7,6**		

2019-II

punten	cijfer	punten	cijfer
0	**1,0**	46	**7,7**
1	**1,3**	47	**7,8**
2	**1,5**	48	**7,9**
3	**1,8**	49	**8,1**
4	**2,0**	50	**8,2**
5	**2,2**	51	**8,4**
6	**2,3**	52	**8,5**
7	**2,4**	53	**8,6**
8	**2,6**	54	**8,8**
9	**2,7**	55	**8,9**
10	**2,8**	56	**9,0**
11	**3,0**	57	**9,2**
12	**3,1**	58	**9,3**
13	**3,2**	59	**9,4**
14	**3,4**	60	**9,5**
15	**3,5**	61	**9,6**
16	**3,6**	62	**9,7**
17	**3,8**	63	**9,7**
18	**3,9**	64	**9,8**
19	**4,1**	65	**9,9**
20	**4,2**	66	**9,9**
21	**4,3**	67	**10,0**
22	**4,5**		
23	**4,6**		
24	**4,7**		
25	**4,9**		
26	**5,0**		
27	**5,1**		
28	**5,3**		
29	**5,4**		
30	**5,5**		
31	**5,7**		
32	**5,8**		
33	**5,9**		
34	**6,1**		
35	**6,2**		
36	**6,3**		
37	**6,5**		
38	**6,6**		
39	**6,7**		
40	**6,9**		
41	**7,0**		
42	**7,1**		
43	**7,3**		
44	**7,4**		
45	**7,5**		

Onderwerpregister

In het volgende schema wordt verwezen naar de nummers van vragen uit hoofdstukken en examens.

scheikunde	deel 1	deel 2a		deel 2a (vervolg)			
		2017-I	**2017-II**	**2018-I**	**2018-II**	**2019-I**	**2019-II**
Van atomen tot stoffen	hoofdstuk 1 1-30	7, 17-19, 24	7, 11, 18, 20, 22	9, 10, 13, 14	2, 5, 9, 24	1, 5	16, 23
Reacties en reactie-omstandigheden	hoofdstuk 2 1-35	1, 9-14, 20	1, 15-17, 24	25, 26	8, 19-21	14, 15, 21, 22	7-9, 22, 26, 27
Zuur-basereacties	hoofdstuk 3 1-25	6	8-10		14, 18	25, 26	15
Redoxreacties	Hoofdstuk 4 1-30		8, 13	22-24, 27	11, 12, 15	24	10-13
Koolstofchemie	hoofdstuk 5 1-40	15, 16, 21-26	19-23	1, 3-5, 9, 12, 13, 15	1, 5, 6, 10, 17, 19, 22	9	1, 17
Chemie van het leven (biochemie)	hoofdstuk 6 1-27	1-8	25-28	10, 11, 14	7, 13, 14, 16	9-13, 23	1-8, 14
Chemische industrie en milieu	hoofdstuk 7 1-29	25-28	1-6, 12-14	2, 6-8, 16-21	4, 22-26	1-8	15-21
Analysemethoden en vaardigheden	hoofdstuk 8 1-27				2, 3	14-20, 27, 28	24-25

©ThiemeMeulenhoff

©ThiemeMeulenhoff

Aantekeningen

©ThiemeMeulenhoff

Aantekeningen

©ThiemeMeulenhoff

Aantekeningen

©ThiemeMeulenhoff

Aantekeningen

©ThiemeMeulenhoff

Colofon

Auteurs
J.R. van der Vecht
T.H.J. Heutmekers

Vormgeving binnenwerk
Maura van Wermeskerken, Apeldoorn

Opmaak
Crius Group, Hulshout

Redactie
Lineke Pijnappels, Tilburg

Auteur stappenplan
T.H.J. Heutmekers

Over ThiemeMeulenhoff
ThiemeMeulenhoff ontwikkelt zich van educatieve uitgeverij tot een learning design company. We brengen content, leerontwerp en technologie samen. Met onze groeiende expertise, ervaring en leeroplossingen zijn we een partner voor scholen bij het vernieuwen en verbeteren van onderwijs.
Zo kunnen we samen beter recht doen aan de verschillen tussen lerenden en scholen en ervoor zorgen dat leren steeds persoonlijker, effectiever en efficiënter wordt.

Samen leren vernieuwen.

www.thiememeulenhoff.nl

ISBN 978 90 06 49135 7
Eerste druk, tweede oplage, 2022

© ThiemeMeulenhoff, Amersfoort, 2021

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Voor zover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16B Auteurswet 1912 j° het Besluit van 23 augustus 1985, Stbl. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor wettelijk verschuldigde vergoedingen te voldoen aan Stichting Publicatie- en Reproductierechten Organisatie (PRO), Postbus 3060, 2130 KB Hoofddorp (www.stichting-pro.nl). Voor het overnemen van gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet) dient men zich tot de uitgever te wenden. Voor meer informatie over het gebruik van muziek, film en het maken van kopieën in het onderwijs zie www.auteursrechtenonderwijs.nl.

De uitgever heeft ernaar gestreefd de auteursrechten te regelen volgens de wettelijke bepalingen. Degenen die desondanks menen zekere rechten te kunnen doen gelden, kunnen zich alsnog tot de uitgever wenden.

Deze uitgave is volledig CO_2-neutraal geproduceerd.
Het voor deze uitgave gebruikte papier is voorzien van het FSC®-keurmerk.
Dit betekent dat de bosbouw op een verantwoorde wijze heeft plaatsgevonden.

examenbundel 〉

vwo **Nederlands**
vwo **Engels**
vwo **Duits**
vwo **Frans**
vwo **Economie**
vwo **Bedrijfseconomie**
vwo **Maatschappijwetenschappen**
vwo **Geschiedenis**
vwo **Aardrijkskunde**
vwo **Wiskunde A**
vwo **Wiskunde B**
vwo **Wiskunde C**
vwo **Scheikunde**
vwo **Biologie**
vwo **Natuurkunde**

samengevat }

vwo **Economie**
vwo **Bedrijfseconomie**
vwo **Maatschappijwetenschappen**
vwo **Geschiedenis**
vwo **Aardrijkskunde**
vwo **Wiskunde A**
vwo **Wiskunde B**
vwo **Wiskunde C**
vwo **Scheikunde**
vwo **Biologie**
vwo **Natuurkunde**
havo/vwo **Nederlands 3F/4F**
havo/vwo **Rekenen 3F**

Tips, tricks en informatie die jou helpen bij het slagen voor je eindexamen vind je op examenbundel.nl! Nog meer kans op slagen? Volg ons ook op social media. #geenexamenstress

examenidioom + examenbundel + samengevat + zeker slagen! = #geenexamenstress

examenidioom

vwo **Engels**
vwo **Duits**
vwo **Frans**

zeker slagen !

voor vmbo, havo én vwo

9 789006 491357